Einzelschriften
zur
Chemischen Technologie

herausgegeben
von
Dr. Th. Weyl
Privatdozent an der Technischen Hochschule zu Berlin

Zweite Lieferung

GLAS
von Dr. Bernhard Müller

LEDER
von Prof. Dr. Johannes Paeßler

LEIPZIG 1911
Verlag von Johann Ambrosius Barth
Dörrienstraße 16

Chemische Technologie des Glases

Bearbeitet

von

Dr. Bernhard Müller

k. Reallehrer, Leiter des chemischen Laboratoriums der Glasfachschule zu Zwiesel

Mit 19 Abbildungen

LEIPZIG 1911

Verlag von Johann Ambrosius Barth

Dörrienstraße 16

1191

Inhaltsverzeichnis.

1. Begriff des Glases.

Glas ist ein bei hoher Temperatur durch Zusammenschmelzen einerseits von Kieselsäure bez. Borsäure oder Phosphorsäure, andrerseits von Alkalien und alkalischen Erden oder verschiedenen anderen Metalloxyden erhaltener Körper. Beim allmählichen Erkalten geht es aus dem ursprünglich dünnflüssigen Zustand, in welchem es sich gießen läßt, zuerst in einen zähflüssigen, plastischen Zustand über, in welchem es aufgeblasen, gepreßt und verklebt, ferner zu langen Röhren und Stäben, ja sogar zu feinsten Fäden oder auch zu breiten langen Tafeln gezogen werden kann. Nach dem Erstarren ist das Glas ein amorpher glänzender, das Licht brechender und zerstreuender, farbloser oder gefärbter, mehr oder weniger durchsichtiger, gegen Wasser, Alkalien und Säuren im allgemeinen ziemlich widerstandsfähiger, harter, schleif- und polierbarer Körper mit wechselndem, von der verschiedenen Zusammensetzung abhängigem spezifischem Gewichte.

Zum Unterschiede von der keramischen Industrie, welche sich bereits fertig in der Natur gebildeter Silikate bedient, werden bei dem ebenfalls zur Industrie der Silikate gehörigen Glase die Kieselsäureverbindungen, aus denen es besteht, erst durch chemische Umsetzungen und zwar durch einen Schmelzprozeß gewonnen. Das Glas, das im folgenden behandelt wird, ist ein künstlich hergestelltes Silikat. Es kommen zwar auch in der Natur fertig vorgebildete Gläser vor, wie z. B. Pechstein, Obsidian und ähnliche vulkanische Gläser, dann nicht zu vergessen die Gläser kosmischen Ursprungs[1]), sehr kieselsäurereiche Tonerdealkalisilikate, nach ihrem Fundgebiete als Moldavite aus der Gegend von Budweis, als Billitonite von der Insel Billiton des Sudan-Archipels und als Australite aus dem südlichen Australien bezeichnet. Über die Herkunft dieser Gläser von schön grüner und brauner Farbe herrschte lange Zeit Unklarheit. Die Herleitung von irdischen Vulkanen war nicht haltbar. Dann nahmen manche Forscher an, daß die Moldavite alte Schlacken und Zufallsprodukte ehemaliger

1) Z. angew. Ch. 21, 1926 (1909).

Glashütten seien. Dagegen jedoch sprechen die hohen Schmelzpunkte dieser Gläser und die von künstlichen Gläsern vollkommen abweichende Zusammensetzung. Da jedoch verschiedene dieser Gläser mehr oder weniger deutliche Anzeichen eines Fluges durch die Luft an sich tragen, ähnlich wie die schon früher als kosmischen Ursprungs erkannten Tektite, so werden diese Gläser zu den Meteoriten gezählt und der Gruppe der Tektite angereiht, wofür auch die von irdischen Gesteinen abweichende chemische Zusammensetzung spricht. Die Gläser vulkanischen und kosmischen Ursprungs gehören in das Gebiet der Mineralogie und Geologie und seien hier daher nur kurz erwähnt.

2. Überblick über die Geschichte des Glases[1]).

a) *Vorchristliche Zeit.* Über die Erfindung des Glases haben wir keine sicheren Anhaltspunkte. Verschiedene Schriftsteller berichten uns zwar davon, ihre Darlegungen aber haben wenig Wahrscheinlichkeit, so z. B. die bekannte Erzählung von Plinius, wonach den Phöniziern die Erfindung des Glases zugeschrieben wird, während Flavius Josefus dieselbe für die Juden beansprucht, welche gelegentlich eines Waldbrandes beobachtet haben sollen, wie die Asche der Bäume mit dem Sande zu Glas verschmolz. Wahrscheinlich ist die Erfindung des Glases den Ägyptern zuzuschreiben, welche schon sehr früh mit der Keramik und der Metalldarstellung sehr vertraut waren. Die bei der Metallgewinnung aus den Erzen nebenbei entstehenden Schlacken, welche glasartige Körper sind, oder die beim Brennen von Tongefäßen infolge Einwirkung von Holzasche auf den Ton sich ab und zu bildenden Tropfen, schließlich die bereits in frühester Zeit bekannte Technik des Glasierens von Ziegeln und Tongefäßen dürften einen findigen Kopf angeregt haben, diesen durchsichtigen oder durchscheinenden Körper für sich darzustellen. Vielleicht ist die Erfindung des Glases an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten, aber jedesmal in selbständiger Weise erfolgt. Die älteste sicher zu datierende Glasarbeit befindet sich in den königlichen Kunstsammlungen zu Berlin. Sie ist ein ungefähr 4 cm langer, rechteckiger Glasstab, welcher in blauen Schriftzeichen auf weißem Grunde den Namen eines ägyptischen Königs aus der Zeit um 1830 v. Chr. aufweist. Auf Wandgemälden in den Königsgräbern zu Beni Hassan und Theben aus der Zeit der XVIII. Dynastie (ca. 1500 v. Chr.) finden sich Abbildungen, von welchen angenommen wird, daß sie Glasbläser bei der Arbeit darstellen, was jedoch von Petrie[2]) bestritten wurde.

---

1) Über die Geschichte des Glases vergl. die folgenden Werke: L. Lobmeyr, Die Glasindustrie (ihre Geschichte, ausgearbeitet von Dr. A. Ilg) (1874). — C. Friedrich, Die altdeutschen Gläser (1884). — Bucher, Geschichte der technischen Künste (1893).

2) Sprechsaal-Coburg 41, 129 (1908).

Nach diesem Forscher wurden die Gläser in jener Zeit nicht geblasen, sondern über einem Sandkorn geformt. Jedenfalls zeugen Glasfunde aus Gräbern der alten Ägypter aus der Zeit der 18. und der folgenden Dynastien schon von sehr vollkommener Technik in der Glasfabrikation jener Zeit. Strabo erzählt, daß von der Beschaffenheit der ägyptischen Erde wesentlich die Schönheit der daraus gefertigten Glasware abhänge. Durch Ausgrabungen von Flinders Petrie wurden Ruinen von Glasfabriken mit Resten ihrer Erzeugnisse aus dem Ende des 14. Jahrhunderts v. Chr. aufgefunden. In der folgenden Zeit wurde von Ägypten und Phönizien aus, namentlich von den Städten Tyrus, Sidon und Alexandrien, der größte Teil des Bedarfes der alten Welt an Glas gedeckt, selbst noch in der Zeit, in welcher die Ägypter unter römischer Herrschaft standen. Obgleich das Glas unter den römischen Kaisern Aurelian, Hadrian, Alexander Severus sich einer kolossalen Wertschätzung erfreute — aus jener Zeit stammt die berühmte Portland-Vase aus tiefazurblauem Glase mit Figuren aus einer weißopaken Masse im British Museum zu London —, so wurde die Fabrikation des Glases in Rom erst unter Kaiser Nero eingeführt. In den folgenden Jahrhunderten brachten es die Römer sowohl in der eigentlichen Glasfabrikation wie in der Glasraffinerie zu hoher Vollkommenheit. Noch heute bewundern wir die wegen ihrer ungemeinen Dünnwandigkeit „geflügelte" oder „Vögelchen" genannten Gläser. Die Römer waren insbesonders Meister in der Anfertigung schön gefärbter Nachahmungen der kostbaren Schmucksteine. Unter vasa murrhina dürften Gläser mit verschiedenen glänzenden Farben verstanden sein. Auch heute noch unübertroffene Meisterwerke römischer Glasschleiferei sind die vasa diatreta (Abbild. 1), („durchbrochene") Gläser mit einem nur durch einzelne Stifte mit dem Glaskörper verbundenen, im übrigen von demselben frei sich abhebenden Netzwerk, welches unzweifelhaft mit dem Rade aus dem ursprünglich dickwandigen Glase herausgeschnitten ist. Mit dem Untergang des weströmischen Reiches sehen wir auch die Glasindustrie in Rom sinken, in Griechenland und in Byzanz dagegen emporblühen.

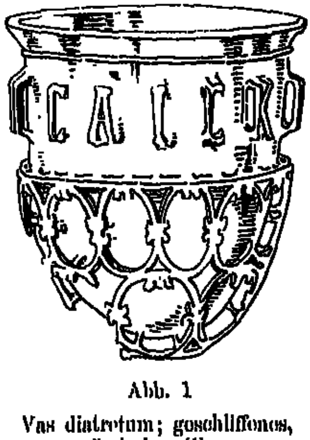


Abb. 1
Vas diatretum; geschliffenes, römisches Glas.

b) *Christliche Zeit.* Nachfolgerin von Byzanz wurde Venedig, das in seinem feinen Sande und den Seepflanzen welche das Alkali lieferten, ein ausgezeichnetes Material für die Glaserzeugung besaß. Die Blütezeit Venedigs fällt in das 16. und 17. Jahrhundert. Die Vene-

zianer waren namentlich Meister in der technischen Behandlung des Glases, indem sie die kompliziertesten und zierlichsten Formen lediglich mit freier Hand vor der Pfeife bildeten. Ganz vorzügliches leisteten sie indes auch in der Glasfärbung, wovon die Mosaik-, die Millefiori-, die Aventurin-, dann die Faden- oder Filigran- und die retikulierten Gläser Zeugnis ablegen. Diese Techniken gingen mit dem Verfall der venezianischen Glasmacherkunst um die Mitte des 18. Jahrhunderts verloren und wurden erst gegen die Mitte des vorigen Jahrhunderts durch Dr. Salviati, den Wiederbeleber der venezianischen Glasindustrie, neu entdeckt.

Über die Entstehung und Entwicklung der Glasfabrikation in Deutschland fehlen geschichtliche Nachweise. Das erste Glas in Deutschland, das die Geschichte erwähnt, sind die bemalten Fenster des Klosters von Tegernsee im 10. Jahrhundert. Zum Unterschiede von Frankreich und England wurden in Deutschland in der Tiefe der Wälder, wo Brennmaterial und Asche genügend vorhanden waren, kleine, aber zahlreiche Hütten angelegt. War in der nächsten Nähe der Hütten nicht mehr genügend Brennmaterial vorhanden, so wurden dieselben an einen holzreicheren Platz verlegt. Diese sogenannten fliegenden Hütten waren sehr primitiv eingerichtet. Die Hauptplätze der Glasindustrie im alten deutschen Reich waren der Spessart, der Böhmerwald, der Thüringerwald, das sächsische Erzgebirge, das Fichtel- und das Riesengebirge, während erst in neuerer Zeit auch in Deutschland größere Glashütten in der Nähe von Kohlenlagern errichtet wurden. Das deutsche Glas konkurrierte schon ziemlich früh mit dem ausländischen, ja sogar mit dem venezianischen, welch' letzteres es als aus Holzasche hergestelltes Kaliglas an Härte und Widerstandsfähigkeit übertraf, zum Unterschiede davon aber grünlich gefärbt war. Zu den Hauptverdiensten der deutschen Glasindustrie gehört es, drei neue unvergängliche Formen geschaffen zu haben, nämlich den Römer (benannt nach seiner Herstellung aus alten römischen Glasscherben), das Bierglas und den zylindrischen Humpen, aus dem der Becher hervorgegangen ist. Die deutsche Glasindustrie hat ferner die bereits im Altertum bekannte Gravierung der Gläser wieder aufgenommen und zur höchsten Vollendung gebracht. Auch die gerieften Gläser und die Gläser mit inkorporiertem Fadenschmuck sind von Deutschland aus wieder in Schwung gebracht worden. Wieder ins Leben gerufen wurde ferner von Deutschland die eigentliche Glasmalerei, d. h. das Aufmalen und Einbrennen von Schmelzfarben, im Gegensatze zu der Aneinanderreihung von in der Masse gefärbten Farbglasstücken. Wir sehen die Glasmalerei daher in Deutschland sehr gepflegt und nicht bloß für Tafelglas, sondern auch für Hohlglas in ausgiebigem Maße verwendet. Literarische Angaben über Glasfabrikation in Deutschland aus dem 11. und 12. Jahrhundert stammen von einem Mönch Theophi-

lus und von Heraclius, aus dem 16. Jahrhundert von H. Agricola (de re metallica). Das berühmteste Werk ist die ars vitraria experimentalis von Kunkel, eine Übersetzung der Bücher des Italieners Neri, welche von Kunkel mit zahlreichen Kommentaren versehen wurde.

In Frankreich läßt sich die Glasfabrikation bis zum Beginn der christlichen Zeitrechnung hinauf verfolgen, während in England vor der Mitte des 7. Jahrhunderts sichere Angaben fehlen. Bis zum 16. Jahrhundert aber fristete die Glasindustrie in England ein sehr kümmerliches Dasein. Das Hauptverdienst, was hervorragende Neuerungen in der Glasfabrikation früherer Zeit betrifft, hat sich Frankreich in der Spiegelglasfabrikation erworben, indem es um die Mitte des 17. Jahrhunderts Lucas de Nohon gelang, die Glasscheiben für Spiegelfabrikation zu gießen, während die früher in Frankreich, Deutschland und Venedig gefertigten Spiegel geschliffene und mit Metallfolien belegte geblasene Fensterscheiben waren. Die Spiegelgießerei wurde wenige Jahre später in England und 1701 auch in Deutschland eingeführt. Ein weiteres Verdienst Frankreichs ist die Einführung des von England hergestellten Bleikristalles in die Praxis im großen Maßstabe. Nach Rußland wurde die Glasindustrie im 17. und 18. Jahrhundert von deutschen und böhmischen Arbeitern importiert. In Amerika wurde die erste Glashütte im Jahre 1792 angelegt, war jedoch nicht von Erfolg gekrönt. Auch die im Jahre 1800 in Boston angelegte Hütte reussierte erst, als ein Deutscher namens Lint die Leitung derselben übernahm. Die amerikanische Glasindustrie breitet sich in letzter Zeit sehr stark aus und bildet für die europäische eine nicht zu unterschätzende Konkurrenz.

Gegenwärtig vollziehen sich auf fast allen Gebieten der Glasindustrie große Umwälzungen. Eingeleitet wurden dieselben durch die erfolgreiche Einführung der Regenerativgasfeuerung durch Siemens, der kontinuirlich arbeitenden Wannenöfen u. dgl. Ferner schafft sich auch die Maschine Eingang in die Glasindustrie und macht sich in einer Weise breit, daß die Folgen unabsehbar sind. In verschiedenen Fabrikationszweigen dürften die Tage des Glasbläsers gezählt sein.

Im Gegensatz zur mehr tausendjährigen empirischen Herstellung des Glases hat jetzt endlich auch in der Glasfabrikation das wissenschaftliche Prinzip Eingang gefunden. Dazu beigetragen haben neben anderen hauptsächlich die Arbeiten von F. Mylius, F. Foerster, O. Schott, Abbée, Kohlrausch, Winkelmann, zusammenfassend ausgedrückt „Arbeiten", welche entweder im glastechnischen Laboratorium in Jena selbst ausgeführt wurden oder in mehr oder weniger naher Beziehung dazu stehen.

3. Export und Import.

Der Export und Import an Glas und Glaswaren des deutschen Reiches verlief im Jahre 1908[1]) wie folgt: Aus dem Ausland wurden bezogen 182 749 Dztr. Glas im Werte von 14 731 000 M. Die Ausfuhr betrug 1 556 832 Dztr. im Werte von 104 097 000 M.

	Einfuhr von Dztr.	Wert in M. 1000	Ausfuhr nach Dztr.	Wert in M. 1000
Belgien	76 252	2 054	79 234	3 987
Frankreich	19 097	3 476	101 597	8 118
Großbritannien	2 446	1 827	339 216	18 041
Österreich-Ungarn	53 732	5 494	101 607	7 635
Europäisches Rußland	51	62	20 086	7 184
Vereinigte Staaten von Amerika	1 426	1 143	52 004	11 014
Schweiz	524	178	64 358	5 160
Deutsch Ostafrika	—	—	729	134

	Ausfuhr in dz	Wert in M. 1000		Ausfuhr in dz	Wert in M. 1000
Deutsch-Südwestafrika	893	163	Kanada	37 676	1 097
Kamerun	351	69	Chile	64 665	1 719
Togo	248	33	Kuba	86 864	1 710
Britisch-Indien	38 317	1 595	Salvador	54 503	1 488
Argentinien	90 705	3 670	Australischer Bund	25 498	1 277
Brasilien	38 156	2 134	Neuseeland	10 047	313

Im Jahre 1909 betrug die Einfuhr Deutschlands 203 382 Dztr. Glas und Glaswaren im Werte von 17 996 M. Die Ausfuhr betrug 1 490 374 Dztr. im Werte von 89 483 000 M.

Die Einfuhr stieg also um 3 265 000 M., während sich die Ausfuhr um 14 614 000 M. verminderte.

Deutschland bezog im Jahre 1907 aus:	dz	Wert in M. 1000	setzte ab nach: dz	Wert in M. 1000
Belgien	41 146	1 331	74 548	4 174
Frankreich	21 048	4 151	71 023	8 325
Großbritannien	25 172	1 837	387 327	19 622
Österreich-Ungarn	56 491	5 999	105 302	8 362
Europäisches Rußland	92	47	17 346	7 920
Vereinigte Staaten von Amerika	1 491	1 019	86 531	11 627
Schweiz	948	215	67 087	6 380
Deutsch-Ostafrika			655	92
Deutsch-Südwestafrika			1 214	179
Kamerun			421	62
Togo			170	31
Britisch-Indien			35 338	1 736
Argentinien			124 080	4 418
Brasilien			64 130	2 949
Kanada			43 728	1 209
Chile			159 478	4 150
Cuba			77 515	1 070
Salvador			496	37
Australischer Bund			23 775	1 200
Neuseeland			7 168	225

1) Sprechsaal-Coburg 43, 189 (1910).

Einfuhr (E) und Ausfuhr (A) von Glas und Glaswaren

a) des deutschen Zollgebietes:

	1904[1])	1905[1])	1907[3])
E:	112 341 dz	125 154 dz	154 691 dz
Wert:	9 785 000 M.	54 878 000 M.	15 842 000 M.
A:	1 662 891 dz	1 649 098 dz	1 733 238 dz
Wert:	55 619 000 M.	54 878 000 M.	114 357 000 M.

b) des österreichisch-ungarischen Zollgebietes:

E:	[2])42 286 dz	46 345 dz	[4])65 753 dz
Wert:	4 127 000 Kr.	3 046 000 Kr.	6 038 074 Kr
A:	636 431 dz	723 567 dz	776 082 dz
Wert:	56 945 000 Kr.	59 366 000 Kr.	67 658 580 Kr.

Amerika[1]) führte Glaswaren im Jahre 1907 im Werte von 7 367 742 Dollars ein, wobei der Zollertrag 3 920 738 Dollars war.

Nach der Gewerbezählung vom Jahre 1907[2]) gab es in der Glasindustrie im Deutschen Reiche 4044 Betriebe, davon 3948 Hauptbetriebe. Die Zahl der innerhalb sämtlicher Betriebe beschäftigten Personen einschließlich der Betriebsleiter belief sich auf 89 658, davon 76 711 männlich, 12 947 weiblich. Die Zunahme[3]) der Glasarbeiter belief sich in den letzten zwanzig Jahren in Deutschland auf 63%, in Frankreich auf 100%, in Belgien auf 125%, in den Vereinigten Staaten auf 137%, in England dagegen nur auf 30%.

4. Zusammensetzung des Glases.

Im allgemeinen besteht das Glas aus Kieselsäure und mindestens zwei Basen, von denen die eine ein Alkali, die andere eine alkalische Erde oder ein anderes Metalloxyd ist. Ausnahmen von dieser Regel bilden das von Schott für optische Zwecke hergestellte schwerste Bleisilikatglas, welches aus 80% PbO und 20% SiO_2 besteht, sowie das alkalifreie Jenaer Geräteglas und einige andere. An Säuren enthalten manche Gläser außer Kieselsäure noch Borsäure, oder Phosphorsäure, Arsensäure und Fluorverbindungen. Je nachdem Verbindungen dieser Säuren in den Gläsern enthalten sind, spricht man von Silikat-, Borat-, Borosilikat-, Phosphat-, Fluorgläsern. Nach den in den Gläsern vorhandenen Basen spricht man von Natronkalkgläsern (ge-

1) Sprechsaal-Coburg, 39/506 (1906)
2) " 39/550 (1906)
3) " 41/150 (1908)
4) " 41/536 (1908)

1) Sprechsaal-Coburg **41**, 570 (1908).
2) Sprechsaal-Coburg **42**, 490 (1909).
3) Sprechsaal-Coburg **41**, 1148 (1908).

wöhnliches Fensterglas), *Kalikalkgläser* (z. B. Böhmischer Kristall) oder bei ganzem oder teilweisem Ersatz des Kalkes durch Blei-, Barium-, Strontium-, Zink-, Aluminiumoxyd oder färbender Oxyde wie Eisenoxyd, Kobaltoxyd usw. von *Blei-* (*englischer Kristall, Bleikristall*), *Baryt-, Tonerde-, Zinkgläsern* z. B. Thermometerglas und chemisches Gerätteglas usw.

Die Ansichten über die *Art der Verbindungen, als welche die einzelnen Bestandteile im Glase enthalten sind*, gehen sehr auseinander. Am wenigsten haltbar ist jedenfalls die Behauptung, daß das Glas eine einheitliche chemische Verbindung sei. Abgesehen von der viel größeren Neigung solcher bestimmter chemischer Verbindungen zur Kristallisation lassen sich ja doch Silikate, Borate, Phosphate von sehr verschiedener Zusammensetzung ähnlich den Metallegierungen zu völlig einheitlich aussehenden Massen zusammenschmelzen, welche ihrerseits wieder Kieselsäure sowohl wie auch gewisse Salze, Metalloxyde und Metalle unverändert zu lösen vermögen. Gewisse leichter schmelzbare Siliciumverbindungen bilden wahrscheinlich bei der Glasbildung die Rolle eines Lösungsmittels, in welchem verschiedene bei der Hitze der Glasschmelzöfen an und für sich unschmelzbare Verbindungen, z. B. Siliciumdioxyd, Aluminiumoxyd oder kieselsaures Aluminium sich auflösen, ohne beim Erkalten Zeit zu gewinnen, sich wieder auszuscheiden. Nach *Zschimmer*[1]) *stellt Glas „auch bei gewöhnlicher Temperatur eine unterkühlte Flüssigkeit von äußerst hoher Zähigkeit und zwar eine mehr oder weniger homogene Lösung äußerst strengflüssiger Stoffe ineinander“ dar*. Denn erstens hat das „starre“ Glas keinen scharfen Erweichungspunkt, d. h. es gibt keine definierbare Temperatur, bei welcher das Glas alle zugeführte Wärme verbraucht, um sich zu verflüssigen, zweitens entmischt sich die „amorphe“ durchsichtige Glasmasse, wenn man sie längere Zeit höherer Temperatur aussetzt, zu einem Gemenge von Kristallen, von denen jeder einen definierten Schmelzpunkt und durch die chemische Zusammensetzung gesetzmäßig bestimmbare Eigenschaften besitzt, im Gegensatze zum „amorphen“ Glase. *Zschimmer* schlägt vor, *das Glas* wegen seines eigentümlichen Verhaltens *als starrflüssigen Körper zu bezeichnen*. *Da nun über die chemische Molekularstruktur des Glases bis jetzt nur Vermutungen herrschen, so läßt sich keine eigentliche chemische Formel aufstellen* und es werden die einzelnen Bestandteile des Glases einfach in Form von Oxyden ausgedrückt.

Sollen die Gläser aber den an sie gestellten Anforderungen genügen, so müssen die Bestandteile, aus denen sie zusammengesetzt sind, in einem be-

---

1) *Zschimmer*, Die Glasindustrie S. 98 ff. (1909).

stimmten, wenn auch zwischen ziemlich großen Grenzen schwankenden Verhältnis stehen. Aus der Vergleichung fehlerhafter und bewährter Gläser leitete Benrath[1]) ab, daß (mit Ausnahme der optischen Gläser) als **Normalzusammensetzung** guter Alkalikalkgläser ein Trisilikat mit gleichen Äquivalenten Kalk und Alkali anzusehen sei und daß die günstigste Zusammensetzung der Gläser zwischen den Grenzen:

$$Na_2(K_2)Si_3O_7 + Ca(Pb)Si_3O_7$$
$$\text{und } 5\,Na_2(K_2)Si_3O_7 + 7\,Ca(Pb)Si_3O_7$$

liege. Weber[2]) stimmt, was Normalzusammensetzung der Gläser betrifft, Benrath bei, mit der Erweiterung jedoch, daß unbeschadet der Qualität ein größerer Alkaligehalt bei höherer Silicierung statthaft ist, während höherer Kalkgehalt eine unter das Trisilikat herabgehende Silicierung erfordert. Tscheuschner[3]) kam zu ähnlichem Resultat und stellte folgende Formel für die Berechnung gute Gläser liefernder Gemenge auf, welche in der Praxis sehr gute Dienste leistet:

$$xA + yE + 3\left(\frac{x^2}{y} + y\right)SiO_2,$$

worin xA den Gehalt an Alkalien, yE an Erdalkalien in Äquivalenten ausgedrückt bedeutet und außerdem $y = 1$ ist. Die Formel leitet sich von der Grundformel der Zusammensetzung des Glases, worin

$$x = y = 1 \text{ und } z.(SiO_2) = 6 = 3\,(x + y)$$

dadurch ab, daß man in der Größe 3 (x + y) den Summanden x im Verhältnis des Alkaligehaltes wachsen und ihn im Verhältnis des Kalkgehaltes sich vermindern läßt, d. h. ihn mit x multipliziert und durch y dividiert, wodurch man Werte erhält, die mit den durch die Analyse guter Gläser ermittelten Werten gut übereinstimmen. — Es können also Gläser guter Beschaffenheit eine mannigfache Zusammensetzung aufweisen. Stellt man aber die ihrer Bestimmung nach zusammengehörigen guten Gläser zusammen, so findet man auch Ähnlichkeit in der Zusammensetzung, während verschiedenen Gruppen angehörige Gläser darin beträchtlich abweichen. Fenstergläser haben gewöhnlich etwas weniger Alkali und Kieselsäure und mehr Kalk, als der Normalformel entspricht, wodurch der Glanz des Glases erhöht wird. Schleifgläser dagegen weisen bei geringerem Kalkgehalt einen höheren Alkali- und Kieselsäuregehalt auf, welcher sie härter und polierfähiger macht.

---

1) Benrath, Die Glasfabrikation, S. 26 ff. (1875).
2) Weber, Polyt. Journ. 232/340.
3) Tscheuschner, Die Glasfabrikation, S. 37 ff. (1885).

Analysen verschiedener Gläser von R. Weber[1]).

Nr.	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	Verhältnis $SiO_2 : CaO : \frac{K_2O}{Na_2O}$	Bemerkungen
								A. Fehlerhafte Gläser.
1	70,74	3,21	20,01	4,50	0,09	1,50	14,6 : 1 : 3.2	Fensterglas, ist m. zahlr. feinen Haarrissen versehen; beschlägt a. d. Luft m. Feuchtigk. u. wird beim Erhitzen stark rauh; Salzsäuredämpfe verursach. starke, weiße Beschläge.
2	70,15	—	22,68	5,22	0.13	1,74	12,5 : 1 : 2,5	
3	66,94	—	25,16	7,24	0,23	0.84	8.2 : 1 : 2	
4	64,36	—	23,75	8,27	0,22	2,85	7 : 1 : 1.6	Erblindete Fensterscheiben; weisen ähnliches Verhalten wie die vorigen auf.
5	64,55	—	23.56	8,74	0.23	2.73	6,6 : 1 : 1,5	
6	63,62	1,96	24,58	7,88	0,09	1,48	7,5 : 1 : 2	Fensterscheiben, noch nicht erblindet, aber stark feucht werdend; Salzsäuredämpfe bewirken starke Beschläge; beim Erhitzen rauhe Oberfläche.
7	64,64	1,75	22,92	8,14	0.14	1.68	7,4 : 1 : 1,8	
8	62,06	—	26,86	8,40	0.12	2,10	6,9 : 1 : 2	
9	63,95	—	25,77	7.91	0.10	2,01	7,5 : 1 : 2	
10	63,90	—	23,16	9,11	0,37	3.30	6,2 : 1 : 1,14	Fensterscheibe, wird an der Luft feucht; beschlägt mit HCl weniger stark als die vorigen.
11	63,40	—	19.86	13,75	—	2.67	4.3 : 1 : 0,85	Glasrohre, wird von kochendem Wasser stark angegriffen.
12	62,78	12,46	16,44	5,51	0.23	2.57	10 : 1 : 3.6	Spiegelglas, feucht beschlagend; gänzlich zerklüftet.
13	66,64	22,45	1.05	7,38	0.11	2,67	8.4 : 1 : 2,8	Glasscheiben, bedecken sich an der Luft mit Krystallanflügen; mit HCl starker Beschlag; werden beim Erhitzen rauh.
14	70.42	20.74	1.12	5.71	0.42	2.14	10.4 : 1 : 3	
15	70,00	18,71	0.55	7,47	0.22	3.45	8.4 : 1 : 2,2	
16	74,21	16.45	4.20	3.95	0.65	0.88	14,3 : 1 : 3.5	
17	72,66	16,57	4.36	4.26	—	1.44	16 : 1 : 4	
18	74,29	13.74	7.10	3,49	—	1.23	19.8 : 1 : 4.7	
19	71.33	10,27	2.75	3.21	1.16	2.14	13.7 : 1 : 4	Venezianischer Becher, mit zerfließl. Krystallanflug.
20	75.80	18,25	1.75	1.76	—	1.36	40 : 1 : 9,9	Glasglocke, bedeckt s. b. Erhitzen m. rauhem Überzug.
21	69.38	19,70	0.83	7.23	0.25	2.14	8.5 : 1 : 2.4	Scheibe, reifartiger Beschlag; von HCl stark angegriffen.
22	74.88	17,70	—	5.81	0.40	1.36	12 : 1 : 2.7	Glocke, stark beschlagen; von HCl stark angegriffen.

1) R. Weber. Polytechnisches Journal 232/349.

Nr.	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	Verhältnis $SiO_2 : CaO : \frac{K_2O}{Na_2O}$	Bemerkungen
								B. Gläser mittlerer Beschaffenheit.
23	73.66	15.28	—	8.32	0.22	2.27	8 : 1 : 1.6	Fensterscheibe. HCl verursacht geringen Beschlag.
24	72.28	8.24	10.30	7.45	0.25	1.48	8.6 : 1 : 1.7	Spiegelgläser, beschlagen an der Luft; werden von Salzsäuredämpfen wenig angegriffen, beim Erhitzen nicht verändert.
25	71.71	17.62	0.61	8.01	0.03	1.33	8.3 : 1 : 2	
26	74.49	15.94	—	8.86	0.05	1.19	7.8 : 1 : 1.6	
27	75,81	14.15	0.43	8.17	0.12	1.00	8.6 : 1 : 1.6	
28	73,63	16.64	—	6.79	0.31	2.01	9.5 : 1 : 2	Fensterscheiben, beschlagen an der Luft nur wenig; werden von Salzsäuredämpfen ebenfalls nur wenig angegriffen und werden beim Erhitzen nicht verändert.
29	70.90	14.68	—	13.10	—	1.78	5 : 1 : 1	
30	70.33	14.95	—	12.35	0.24	2.13	5.2 : 1 : 1	
31	69.81	12,60	—	15.07	0.09	1.38	4.3 : 1 : 0.7	
								C. Bewährte Gläser.
32	71.23	10,78	—	16.39	0.20	1.70	4.0 : 1 : 0.6	Fensterscheiben, nach mehrjährigem Gebrauch noch unverändert.
33	71.03	10,76	—	15.62	0.15	2.98	4.2 : 1 : 0.6	
34	71,92	13.42	—	13.65	0.16	0.85	4.8 : 1 : 0.88	Fensterscheiben, wie die vorigen mit Salzsäuredämpfen sehr gering behaucht.
35	73.35	13.12	—	11.91	0.71	0.73	5.3 : 1 : 0.9	
36	72.68	13.24	—	12.76	0.26	1.06	5.2 : 1 : 0.9	
37	72,66	10.94	—	15.20	0.25	0.95	4.4 : 1 : 0.6	Gleiches Verhalten wie die vorigen. Salzsäuredämpfe verursachen aber etwas stärkeren Hauch.
38	70,58	11.77	—	16.07	0.80	1.01	3.8 : 1 : 0,6	
39	74.58	0.34	17.90	5.77	0.14	1.23	12.5 : 1 : 2	Böhmische Krystalle, auch gegen Salzsäure unempfindlich.
40	75.81	4.84	11.39	7.38	0.10	1.01	9.6 : 1 : 1.5	
41	72.13	10,06	5.66	11.51	—	1.41	5.8 : 1 : 1	Hohlgläser, wie die vorigen.
42	75.23	8.84	6.38	8.00	0.03	2.12	8.8 : 1 : 1.5	
43	70,07	12.00	13.03	12.13	0.32	1.02	5.2 : 1 : 0.85	Optisches Glas und Prismen, wie die vorigen.

In der obigen T s c h e u s c h n e r'schen Formel können die Werte für x schwanken zwischen

0,6 und 1 bei Tafelglas
0,8 „ 1,5 „ Hohlglas
1,5 „ 2,0 „ böhmischem Kristall.

Auf Abweichungen der Flaschen und optischen Gläser von dieser Formel sei auf die spätere Besprechung dieser Gläser (S. 48) verwiesen.

5. Eigenschaften des Glases.

Da Glas kein einheitlicher chemischer Körper ist, müssen auch die Eigenschaften verschieden zusammengesetzter Gläser verschieden sein. Einen genaueren Einblick in diese Verhältnisse hat man erst seit den letzten Dezennien durch die S. 5 erwähnten Arbeiten des glastechnischen Laboratoriums in Jena bekommen. Das Jenaer Glaswerk hat mit dem Bannkreis der sechs glasbildenden Oxyde, welche die ganze Glasfabrikation beherrschten, gebrochen und eine Reihe von anderen Oxyden in das Glas erfolgreich eingeführt. Die Verschiedenheit der Zusammensetzung brachte auch eine große Mannigfaltigkeit in die Eigenschaften und in die technische Anwendung der Gläser.

Durchsichtigkeit. Eine der Haupteigenschaften, welchen das Glas seine außerordentlich ausgebreitete und vielseitige Verwendung verdankt, ist die Durchsichtigkeit. Farbloses und homogenes Glas absorbiert und reflektiert am wenigsten Lichtstrahlen, ist also am durchsichtigsten. Herstellung sehr farbloser Glasarten hat große Bedeutung für die photographischen Objektive, indem die Lichtstärke derselben durch die Anwendung sehr farbloser Gläser vermehrt wird. Mattweißes Fensterglas verschluckt ca. 60% Licht, grünliches Fensterglas 82%, purpurfarbiges Glas 85%, rotes Glas 90%. Der Durchsichtigkeitsgrad wird mittels eines Diaphanometers, eines auf dem Prinzipe des Bunsenschen Photometers basierten Instrumentes, bestimmt. Zusatz färbender Oxyde zum Glase schwächt die Durchsichtigkeit, indem bestimmte Strahlen verschluckt werden. Für bestimmte Zwecke wird dieselbe dem Glase absichtlich ganz oder teilweise dadurch genommen, daß die Oberfläche mattiert oder daß dem schmelzenden Glase Trübungsmittel (Knochenasche, Kryolith usw.) absichtlich zugesetzt werden. Dabei muß aber, sollen nicht Fehler gegen die Materialechtheit gemacht werden, der Glascharakter noch bewahrt bleiben.

F ü r d i e u l t r a v i o l e t t e n S t r a h l e n s i n d d i e G l ä s e r i m a l l g e m e i n e n u n d u r c h l ä s s i g. Der Grad des Absorptionsvermögens für diese Strahlen ist abhängig von der Natur der darin enthaltenen Metalloxyde. So absorbiert Natrium stärker als Kalium, Blei am stärksten. Die Undurchlässigkeit für ultraviolette Strahlen steigt auch mit zunehmender Dicke des Glases. Das im Handel befindliche Euphosglas erweist sich nach den Angaben der

Erfinder Schanz und Stockhausen als besonders geeignet zur Absorption selbst der langwelligen ultravioletten Strahlen. Für bestimmte Zwecke sind indes Gläser notwendig, welche die ultravioletten Strahlen gut durchlassen. Diese Eigenschaft besitzt Quarzglas und glasige Borsäure. Zschimmer gelang es, ein Glas, das sog. UV = Uviolglas, herzustellen, welches für ultraviolettes Licht besonders durchlässig ist. Dieses Glas läßt Strahlen bis zu 253 $\mu\mu$ hindurch, während Thüringer Glas bereits Strahlen von 303 $\mu\mu$ Wellenlänge absorbiert.

Die ultravioletten Strahlen einer Lichtquelle können dadurch sichtbar gemacht werden, daß man mittels eines Quarzprismas ein Spektrum entwirft und den dunklen Teil desselben auf einem fluoreszierenden Schirm aus Uranglas auffängt. Man erhält auf diese Weise im dunklen Zimmer ein leuchtendes gelblichgrünes bis blaugrünes Linienspektrum. Soll die Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht bei irgend einer Glasscheibe geprüft werden, so braucht sie nur in den Weg der dunklen Strahlen obigen Spektrums eingeschaltet zu werden. Auf photometrischem Wege läßt sich dann der Grad der Durchlässigkeit ermitteln.

Refraktion; Dispersion. Wenn ein Lichtstrahl durch das Glas hindurchgeht, so erleidet er eine Brechung (Refraktion) und, wenn er zusammengesetzt ist, noch eine Zerstreuung (Dispersion). Das Maß der Brechung und Streuung hängt von der chemischen Zusammensetzung des Glases ab. Lange Zeit aber blieb die Kenntnis von dem verschiedenen Lichtbrechungsvermögen verschieden zusammengesetzter Gläser auf Bleiglas beschränkt. Nur einmal ist ernstlich, jedoch ohne eigentlichen Erfolg, der Versuch gemacht worden, das Glas nach der optischen Seite hin durch Einführung neuer Stoffe wesentlich zu verändern und zu verbessern, nämlich von Harcourt, einem englischen Geistlichen, während Fraunhofer lediglich durch Änderung des Mischungsverhältnisses der Bestandteile seine Gläser zu verbessern suchte. Harcourt entdeckte schon die günstigen optischen Eigenschaften der Phosphorsäure und Borsäure, seine Gläser waren aber an der Luft nicht beständig. Die größten Verdienste um die Erforschung der Gläser in optischer Hinsicht verdanken wir den Begründern des Jenaer Glaswerkes, Abbée und O. Schott, von denen ersterer durch seine Darlegungen, daß Mikroskope nur durch Gläser, bei welchen Dispersion und mittlerer Brechungsindex in anderem Verhältnis zueinander stehen als bei den jetzigen Glasarten, vervollkommnet werden können, die Grundlage der modernen angewandten Optik geschaffen hat. Durch die früher angewandten sechs glasbildenden Oxyde: Na_2O, K_2O, CaO, PbO, Al_2O_3, SiO_2, konnten zwar Gläser von verschiedener Brechung hergestellt werden, die Dispersion stieg und fiel aber in gleichem Verhältnis mit der Refraktion. Das Jenaer Werk versuchte nun in gleicher Weise wie Harcourt alle möglichen Oxyde in das Glas einzuführen und studierte deren Verhalten. Auf diese Weise gelang es auch,

Gläser von abweichender Dispersion und Brechung herzustellen; es ließen sich also Gläser schmelzen, welche bei gleicher Brechung eine größere Mannigfaltigkeit in der Dispersion oder bei gleicher Dispersion Abstufungen in der Brechung zuließen. Aus Abbildung 2 ist der Unterschied der Zerstreuung des Lichtes bei gleicher Brechung von alten und Jenaer Gläsern ersichtlich. Die Brechung und Streuung

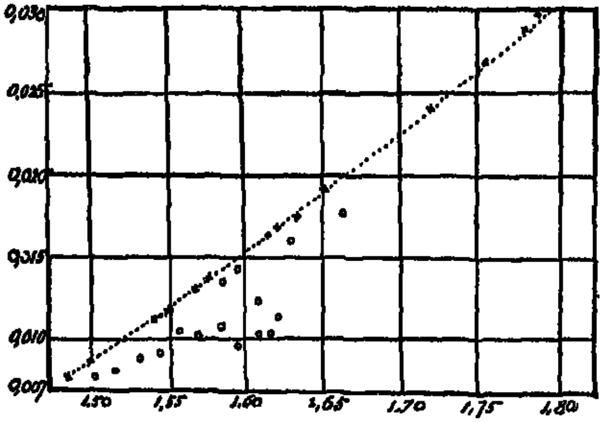


Abb. 2
Änderung des Verhältnisses zwischen Refraktion und Dispersion bei den neuen Jenaern Gläsern im Gegensatze zu den alten Glasarten.

der alten Gläser läßt sich durch eine Gerade darstellen, während die Punkte, welche die Streuung der neuen Jenaer Glasarten kennzeichnen, von dieser Geraden sich weit entfernen[1]).

Was die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von den chemischen Bestandteilen des Glases betrifft, so verursacht Einführung von Zink und Baryum hohe Lichtbrechung bei geringer Farbenzerstreuung. Die Borsäure hat die merkwürdige Eigenschaft, bis zu einem Gehalt von 20% die Brechung eines Silikatglases zu erhöhen, während bei einem höheren Gehalte die Brechung wieder abnimmt. Borsäure besitzt weiter im Gegensatz zu Fluor, Kalium und Natrium die Eigenschaft, im Spektrum das Verhältnis des blauen Abschnittes zu dem des roten zu verkleinern. Während die früher verwendeten Flintgläser gegenüber den Krongläsern ein nach dem blauen Ende hin stark gedehntes Spektrum gaben, wurde diese Dehnung des blauen Endes durch Einführung von Borsäure in das Flintglas rückgängig gemacht. Durch geeignete Verbindung von diesen Boratflintgläsern mit Phosphatkrongläsern, welche bei absolut und relativ geringer Dispersion größeren Brechungsindex

1) Vergl. Hovestadt, Jenaer Glas (1900).

als die Silikatgläser aufweisen, lassen sich Bilder erzielen, die scharf begrenzt und frei von farbigen Rändern sind. Aus der großen Zahl der in Jena für diese Zwecke hergestellten Gläser[1]) seien einige erwähnt.

Jenaer Glas für optische Zwecke.

	Brechungsindex für D;	Mittlere Dispersion C-F
Borat-Flint (S 7)	1,61	0,01266
Leichtes Phosphat-Crown (O 225)	1,5159	0,00737
Mittleres „ „ (S 40)	1,5590	0,00835
Spezif. leichtestes Kronglas .	1,4050	0,00708
Schwerstes Silikat-Flint (S 57)	1,9626	0,01882

Wegen seiner hohen Streuung eignet sich letzteres Glas von dem spez. Gew. 6,33 für die Konstruktion von Spektroskopen.

Die chemische Zusammensetzung dieser Gläser ist folgende:

	SiO_2	P_2O_5	B_2O_3	K_2O	PbO	MgO	BaO	Al_2O_3	As_2O_5
Borat-Flint (S 7)	—	—	56%	—	32	—	—	12	—
Phosphat-Crown O 225 . .	—	70	3	12	—	4	—	10	0,5
Phosphat-Crown S 40 . . .	—	59,5	3	—	—	—	28	8	1,5
Schwerstes Silikat-Flint S 57	20%	—	—	—	80	—	—	—	0,1

Wirkung des Lichtes auf Glas. Sehr oft kann man beobachten, daß ein ursprünglich farbloses Glas, wenn es längere Zeit der Einwirkung des direkten Sonnenlichtes ausgesetzt ist, eine mehr oder weniger intensive Färbung annimmt. Alte Fensterscheiben z. B. weisen oft eine starke Violettfärbung auf. Werden solche Gläser in der Glasmalermuffel auf die Dunkelrotglut erhitzt, so verschwindet die Farbe wieder, tritt aber bei abermaliger Belichtung von neuem wieder auf. Andererseits können gelblich, bläulich oder grünlich erscheinende Gläser durch Belichtung farblos werden. Daß gerade das Licht es ist, welches diese Färbungen veranlaßt oder wenigstens stark beschleunigt, erkennt man daraus, daß im Dunkeln aufbewahrte Gläser diese Erscheinung nicht zeigen. Entfernt man auf Schaufenster aufgeklebte Buchstaben nach einiger Zeit, so kann man sehen, daß die von ihnen besetzt gewesene Stelle farblos ist, während der Grund leichte Färbung aufweist. Nicht alle Gläser verhalten sich gleich. Bleikristallgläser nehmen mit der Zeit durch den Einfluß des Lichtes gelbe bis braune Farbe an, mit Nickeloxyd entfärbte Gläser werden schmutzig gelb, mit Selen entfärbte Gläser mißfarbig grau, mit Braunstein entfärbte Gläser geblich, zwiebelrot, violett bis purpurfarbig, wobei die Intensität der Färbung ziemlich proportional dem Mangangehalte ist. Ein violetter Hintergrund begünstigt die Wirkung der Strahlen, während brauner und schwarzer dieselbe verzögert. Noch stärker als Sonnenlicht beeinflussen Radiumstrahlen und ultraviolettes

1) Hovestadt, Jenaer Glas S. 28 ff. (1900).

Licht die Färbung der Gläser. Fr. Fischer[1]) setzte acht Glassorten dem Lichte einer Quarz-Quecksilberdampflampe aus. Vier blieben unverändert, während die anderen, bei denen durch die chemische Untersuchung Mangangehalt festgestellt wurde, lebhaft violett gefärbt wurden. Der Beginn der Färbung war schon nach ¼ Stunde wahrzunehmen.

Die Vorgänge, welche sich hier abspielen, sind noch nicht aufgeklärt. Nach Pelouze, Bontemps, Gaffield und anderen treten in derartigen Gläsern unter dem Einfluß des Lichtes langsam Sauerstoff-Umsetzungen ein, indem z. B. Eisenoxyd reduziert wird, während Manganverbindungen Sauerstoff aufnehmen, so daß die violette Farbe des stark färbenden Manganoxyds zum Vorschein kommt. Andere Autoren sprechen sich gegen solche Oxydations- und Reduktionsvorgänge in einer starren Masse, wie sie das Glas ist, aus und nehmen ähnliche Vorgänge an, wie sie beim Anlaufen, d. h. dem Auftreten der Farbe nach wiederholtem Anwärmen, des Gold- und Kupferrubins stattfinden. Die nachträglich auftretende Mißfärbung der mit Selen entfärbten Gläser soll von dem Übergang des Selens aus dem kristallinischen in den amorphen Zustand herrühren.

Ausdehnung des Glases durch die Wärme. Der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases wächst im allgemeinen mit dem Gehalt an Alkali und nimmt mit erhöhtem Kieselsäure- und Borsäuregehalte ab, mit letzterem in erhöhtem Maße. Diese Tatsachen sind wichtig bei Anfertigung von Gläsern, welche schroffen Temperaturwechsel zu ertragen haben, sowie von Überfanggläsern und beim Bemalen der Gläser mit Schmelzfarben, wobei also zwei oder mehr Glasschichten übereinander geschmolzen werden. Weisen die Ausdehnungskoeffizienten dieser Glasschichten zu große Unterschiede auf, so entstehen Risse in der einen Glasschicht, oder es springen Teile davon ab. Winkelmann und Schott[2]) haben versucht, für das Wärmeausdehnungsvermögen verschiedener Gläser einen zahlenmäßigen Ausdruck ($3\alpha . 10^7$) durch Multiplikation der Prozentzahlen der im Glase enthaltenen Oxyde mit folgenden Koeffizienten zu erhalten:

$Na_2O = 10{,}0$; $K_2O = 8{,}5$; $CaO = 5{,}0$; $Al_2O_3 = 5{,}0$; $BaO = 3{,}0$; $PbO = 3{,}0$; $As_2O_5 = 2{,}0$; $Li_2O = 2{,}0$; $P_2O_5 = 2{,}0$; $ZnO = 1{,}8$; $SiO_2 = 0{,}8$; $MgO = 0{,}1$; $B_2O_3 = 0{,}1$;

Wenn auch diese Koeffizienten nicht in allen Fällen volle Gültigkeit haben, so können sie doch bei der Herstellung von Gläsern mit neuen Eigenschaften gute Dienste leisten.

1) Fr. Fischer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 946 (1905).
2) Hovestadt, Jenaer Glas 235 (1900).

Der kubische Wärmeausdehnungskoeffizient für:

Barytborosilikatglas	=	0,0000 1375
Borosilikat (Thermometerglas) 59 III	=	0,0000 177
Normal Thermometerglas 16 III	=	0,0000 244
Sehr alkalireiches Glas	=	0,0000 3360

Das Jenaer Gerätteglas, bestehend aus 65,3% SiO_2, 15 B_2O_3, 12 BaO, 4,2 ZnO und 3,5 Al_2O_3, ferner das Borosilikatglas 59III, bestehend aus 72% SiO_2, 12 B_2O_3, 11 Na_2O, 5 Al_2O_3 und ein Zylinderglas, bestehend aus 66% SiO_2, 24 B_2O_3, 6 Na_2O, 4 Sb_2O_3 besitzen also verhältnismäßig geringe Wärmeausdehnung, sind hiermit gegen schroffen Temperaturwechsel widerstandsfähiger als gewöhnliche Gläser; so kann man z. B. gegen einen Gasglühlichtzylinder aus obigem Glase, wenn er ganz heiß ist, kaltes Wasser spritzen, ohne daß er springt.

Verbundglas. Schott erzielt größere Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturwechsel gerade bei Zylindern und Wasserstandsgläsern auch dadurch, daß er sie aus zwei Gläsern anfertigt, von denen das innere, dünnwandigere Glas kleinere Ausdehnung gegenüber dem äußeren besitzt. Die in der Glasfabrikation sonst ängstlich vermiedene Vereinigung zweier Glassorten von verschiedener Ausdehnung, was gewöhnlich Selbstzertrümmerung des Glases bei der Abkühlung zur Folge hat, verleiht dem Schottschen Glase gerade seine wertvollen Eigenschaften, verlangt aber bei der Herstellung genaue Berücksichtigung des Ausdehnungs- und Elastizitätskoeffizienten, der Zug- und Druckspannungen der Gläser; ferner kommen auch Form und Dimensionen des Gefäßes in Betracht. Als das geeignetste Glas für die Innenwand hat sich das Borosilikatthermometerglas 59III erwiesen, das neben seinem geringen thermischen Ausdehnungsvermögen und der dadurch bedingten Unempfindlichkeit gegen Temperaturwechsel noch hohen Erweichungspunkt und große Widerstandsfähigkeit gegen heißes Wasser aufweist. Als Glas für die Außenwand verwendet Schott das Normal-Thermometerglas 16III der Zusammensetzung: 67,3% SiO_2, 14,0 Na_2O, 7,0 CaO, 7,0 ZnO, 2,5 Al_2O_3, 2,0 B_2O_3, 0,2 Mn_2O_3. Die Stärke der Innenwand darf $^1/_{10}$—$^1/_{15}$ der Außenwand nicht überschreiten. Aus solchem Verbundglas, innen und außen noch dazu gehärtet, werden Wasserstandsröhren für Dampfkessel gefertigt. Diese Röhren vertragen bei einer Temperatur von 200° ein tropfenweises Bespritzen mit kaltem Wasser und halten einen Druck von 300 Atmosphären aus.

Thermische Nachwirkungen. Hat sich ein Glas durch Wärme ausgedehnt, so nimmt es nach erfolgter Abkühlung erst allmählich wieder sein ursprüngliches Volumen ein. Die Nichtbeachtung, bez. Unkenntnis dieser Erscheinung, welche als thermische Nachwirkung bezeichnet wird, führte vor einigen Jahren, als, angeregt durch Erfahrungen, welche auf dem Gebiete der Radioaktivität gesammelt wurden, das Gesetz

von der Erhaltung des Stoffes kritischer untersucht wurde, bei einem unter allen erdenklichen Vorsichtsmaßregeln und mit den besten Wägevorrichtungen angestellten Experimente zu einem Resultate, welches mit diesem Gesetze in Widerspruch zu stehen schien. Das Experiment — Einwirkung von JHO_3 auf JH in einer zugeschmolzenen Glasröhre — wurde von der physikalisch technischen Reichsanstalt in Berlin nachgeprüft mit dem Resultate, daß die anfangs konstatierte Gewichtsabnahme des Glasrohres verschwunden war, als nach zwanzig Tagen die Wägung wiederholt wurde. Die durch den chemischen Vorgang hervorgerufene Erwärmung des Gefäßes hatte eine Ausdehnung desselben verursacht, welche bei der Abkühlung nicht so rasch und vollständig wieder zurückging, wie ursprünglich vermutet wurde.

Eine wichtige Rolle spielt die Beachtung der thermischen Nachwirkung beim **Thermometerglas.** Sie kann hier zweierlei zur Folge haben. Läßt man ein neu hergestelltes Thermometer ruhen, setzt man es also nur den Schwankungen der Lufttemperatur aus, so kann man beim Vergleich mit einem anderen Thermometer beobachten, daß die Temperaturangaben des neuen Thermometers zu hoch sind, davon herrührend, daß das als Quecksilberbehälter dienende Glasgefäß sich fortgesetzt etwas zusammenzieht und so das Quecksilber in der Röhre steigt. Dieser langsame „säkuläre" Anstieg des Nullpunktes läßt sich beseitigen durch das sog. „altern", indem ein neues Thermometer längere Zeit hindurch auf einer bestimmten Temperatur gehalten und dann möglichst langsam gekühlt wird. — Ein Thermometer aus gewöhnlichem Glas zeigt aber auch die andere, oben schon erwähnte Art der thermischen Nachwirkung. Bringt man es auf höhere Temperatur und prüft sodann den Nullpunkt nach, so findet man, daß das Quecksilber in der Röhre sich unter den mit 0 bezeichneten Punkt einstellt und erst allmählich wieder den richtigen Stand einnimmt. Bei gewöhnlichem Thermometerglas kann nach vorangegangener Erwärmung auf 100° die Erniedrigung bis zu 0,7° betragen. Untersuchungen von Weber ergaben, daß diese Depression des Nullpunktes besonders stark bei Gläsern, welche gleichzeitig Kalium und Natrium enthalten, auftreten. Reine Kali- oder reine Natrongläser sind besser. Für Thermometer und Aräometer wird in Deutschland jetzt allgemein ein Zinkglas verwendet, das wir der vereinten Arbeit von Schott und Wiebe verdanken. Es ist das amtlich eingeführte „Jenaer Normalthermometerglas" 16^{III}. Dasselbe ist widerstandsfähig gegen chemische Agentien und infolge seines Gehaltes an Tonerde und Borsäure leicht vor der Lampe zu blasen. Für Verwendung bei höheren Temperaturen eignet sich das schon wiederholt erwähnte Borosilikatglas 59^{III}, welches noch etwas bessere thermometrische Eigenschaften aufweist. Wegen seiner Strengflüssigkeit wird es zu den mit Stickstoff gefüllten bis 500° gehenden Thermometern verwendet.

Abbildung 3 zeigt den Unterschied der Eispunktsdepressionen des Jenaer Thermometerglases und eines gewöhnlichen Thüringer Thermometerglases nach vorausgegangenem Erhitzen zwischen 0—100°. Für das Jenaerglas beträgt die Depression demnach nur $^4/_{100}$ Grad C.

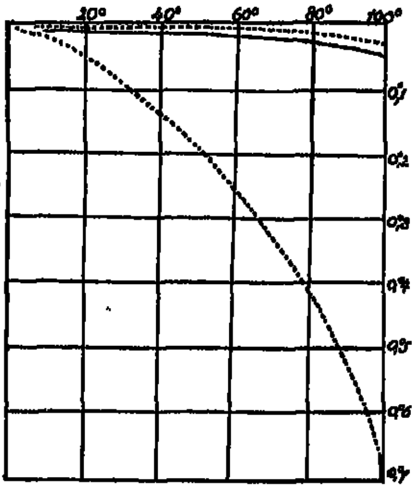


Abb. 3
Depression des Eispunktes von
Jenaer- und Thüringer-Thermometern.

Die *spezifische Wärme* des Glases kann zwischen 0,08 (schweres Bleiglas) und 0,23 (Boratglas mit Tonerde und Lithion) schwanken. Gläser mit kleinerem Atomgewicht haben größere spez. Wärme.

Das *Wärmeleitungsvermögen* des Glases ist gering. Wegen dieser Eigenschaft ist das Glas, welchem im zähflüssigen Zustande seine Gestalt gegeben worden ist, einem **Kühlprozeß** zu unterwerfen, d. h. es ist langsam von der Rotglut bis zur gewöhnlichen Temperatur abzukühlen. Wird nämlich in der Hitze erweichtes Glas schnell abgekühlt, so erstarrt zunächst die Oberfläche; die inneren, langsamer erkaltenden Partien sind aber infolge des Ausdehnungsvermögens des Glases durch die Wärme bestrebt, sich noch weiter zusammenzuziehen, und zwar um so mehr, je höher der Ausdehnungskoeffizient des betreffenden Glases ist. Die Folge davon ist, daß oberflächlich starke Druckspannungen, im Innern dagegen große Dehnungsspannungen auftreten, welche namentlich bei dickwandigen Gläsern zum Zerspringen derselben führen. Wird bei noch unversehrtem, schnell gekühltem Glase, das also Druck- und Dehnungsspan-

nungen aufweist, an einer Stelle diese Spannung ausgelöst, sei es durch Abbrechen einer kleinen Partie oder durch leichtes Ritzen der Oberfläche, so tritt explosionsartige Zertrümmerung des ganzen Glases ein. Bekannte Beispiele hierfür sind die Glastränen, welche dadurch entstehen, daß der Glasbläser geschmolzenes Glas von der Pfeife in kaltes Wasser tropfen läßt, und die Bologneserfläschchen, das sind durch Hin- und Herschwenken möglichst rasch abgekühlte Glaskölbchen, welche sich der Glasschmelzer zur Prüfung des Glases während des Schmelzprozesses von Zeit zu Zeit anfertigt. Ein weiteres Beispiel ist das Hartglas, das aber andererseits durch die schnelle Kühlung wertvolle Eigenschaften erhält. Nach Schott und Herschkowitsch erweist sich schnelle Kühlung für Wasserstandsröhren vorteilhaft. Wird ein solches Rohr, bei dem außen Druckspannung, innen aber Zugspannung herrscht, in Innern einer höheren Temperatur ausgesetzt, so wird es infolge der thermischen Ausdehnung der inneren Glasmasse seine Spannung zuerst verlieren müssen, bevor es die entgegengesetzte Spannung, welche ein Zerspringen zur Folge haben könnte, annimmt. Es wird also bedeutend höhere Temperaturdifferenzen zwischen innen und außen vertragen als ein spannungsfreies Rohr.

Das Wärmeleitungsvermögen des Glases wird durch Kalk, Kieselsäure und Tonerde erhöht, durch Bleioxyd und Kali vermindert.

Was die Durchlässigkeit des Glases für Wärmestrahlen betrifft, so ist beachtenswert ein ca. 4% Eisenoxydul enthaltendes Glas, welches für Wärmestrahlen fast undurchlässig ist, während gewöhnliches Tafelglas ca. 60% Wärme durchläßt. Nach Zsigmondy beträgt bei 8 mm starkem Glas mit 1% Eisenoxydul die durchgegangene Wärmemenge 10—14%; mit 2% Eisenoxydul 4—8%. Bei Glas mit 4% ist die durchgegangene Wärmemenge nicht meßbar. Bei 7,5 mm starkem Spiegelglas beträgt die durchgegangene Wärme 83—90%.

Die Erweichungstemperatur des Glases liegt zwischen 400—800°. Die Temperaturen dagegen, welche notwendig sind, daß die Rohstoffe zu Glas verschmelzen, liegen bedeutend höher. So erfordern leichtflüssige Kalibleigläser eine Temperatur von 800° C., strengflüssige Kalikalkgläser (böhmischer Kristall) dagegen 1200 bis 1500°. Kieselsäure, Kalk und Tonerde machen das Glas schwer schmelzbar, während Borsäure, Phosphorsäure, Bleioxyd, Baryt, Kalk, Natron, Eisenoxyd, Manganoxyd die Schmelzbarkeit erleichtern. Zu den am leichtesten schmelzbaren Gläsern gehören die französischen Bleigläser, zu den am schwersten schmelzbaren der böhmische Kristall von hoher Silicierung.

Entglasung. Wird Glas längere Zeit auf einer Temperatur gehalten, die über dem Erweichungspunkte liegt, so kann man eine eintretende Trübung beobachten. Die Trübung rührt her von in der

Masse kristallinisch ausgeschiedener Kieselsäure oder kieselsauren Verbindungen wie Kalziummetasilikat (Wollastonit), Feldspat, augitähnlichen Verbindungen, ferner Gips u. a. Unter dem Mikroskope kann man ein Haufenwerk von Kristallen beobachten, die wirr durcheinander liegen, teils auch zu strahligen oder kugelförmigen Gebilden zusammengeschossen sind. Die Entglasung beruht auf der Fähigkeit des Glases, in geschmolzenem Zustande bei höherer Temperatur oben genannte Verbindungen in größerer Menge aufzulösen, als es bei niedriger Temperatur in Lösung zu halten vermag. Läßt man das Glas schnell erstarren, so findet das überschüssig Gelöste nicht Zeit, sich auszuscheiden, das vollkommen klar bleibende Glas bildet eine Art übersättigter Lösung. Kaligläser entglasen im allgemeinen weniger leicht als Natrongläser. Während Fensterglas (gewöhnliches Natronkalkglas) vor der Glasbläserlampe nicht zu verarbeiten ist, weil es beim Erhitzen sehr leicht entglast, können Geräte und Apparate für physikalische und chemische Zwecke aus Thüringerglas, welches tonerdehaltig ist, vor der Lampe hergestellt werden. Ähnlich der Tonerde wirkt Borsäure. Es sei hier verwiesen auf Versuche [1], welche gegenwärtig im glastechnischen Institut in Jena bezüglich der glasigen Eigenschaften angestellt werden und zur Bestimmung einer oberen Entglasungstemperatur führten, das ist der Temperatur, oberhalb der eine Kristallisation der Masse oder eine Abscheidung einer Komponente nicht mehr stattfindet, und der unteren Entglasungstemperatur, unterhalb welcher eine Kristallisation wegen zu großer Zähigkeit der Schmelze nicht mehr stattfindet. Ferner finden sich dort Angaben über Messungen der Zähigkeit bei verschiedenen Temperaturen und zwar für eine Reihe von Systemen z. B. SiO_2 und Na_2O in sehr verschiedener Zusammensetzung, ferner SiO_2, Na_2O, CaO, weiter Al_2O_3, MgO, BaO, ZnO usw.

Die Entglasung, bez. Ausscheidung von Stoffen im Glase bei wiederholter Anwärmung wird bei manchen Gläsern absichtlich herbeigeführt. Es werden dem Glasgemenge Substanzen zugesetzt, welche vom flüssigen Glase gelöst werden und bei raschem Erstarren auch vollkommen gelöst bleiben, bei nachfolgendem anhaltendem oder wiederholtem Anwärmen aber charakteristische Trübungen oder Färbungen zeigen (Beinglas, Milchglas, Gold- und Kupferrubin, Chrom- und Kupferaventurin usw.). Entglastes Glas wollte schon Réaumur im Jahre 1730 in die Technik einführen und hoffte dadurch der Porzellanfabrikation Konkurrenz zu machen (Réaumursches Porzellan). Seine Versuche scheiterten indes am Kostenpunkte. Heutzutage wird solches Glas gelegentlich zur Herstellung von Platten für Wandbelag, Bausteine, Fliesen benutzt, indem man die körnige entglaste Masse unter starkem Druck in entsprechende Formen preßt. Das erhaltene

---

1) Z. angew. Ch. **22**, 2370 (1909).

Produkt von steinähnlichem Aussehen kommt unter dem Namen Keramo in den Handel.

Elektrische Eigenschaften des Glases. Das elektrische Leitvermögen eines gut zusammengesetzten Glases ist gering. Ist die Oberfläche des Glases aber hygroskopisch, was besonders bei großem Alkaligehalt eintritt, so wird das Glas besser leitend für den elektrischen Strom, was bei Gläsern für Isolationszwecke zu berücksichtigen ist. Leicht angreifbare, also chemisch schlechte Gläser sind auch schlechte Isolatoren. Untersuchungen[1]) auf Isolationsfähigkeit ergaben, daß ganz schlechte Gläser bei einer Luftfeuchtigkeit von 50—60% ein Goldblattelektroskop fast momentan entladen, bei 40% in ca. 1—2″. Gutes böhmisches Kaliglas wies die ersten Spuren der Leitung oberhalb 50% auf, isolierte aber bis 75% noch recht gut. Jenaer Geräteglas isolierte bis 60% vollkommen, bei 80% noch sehr gut.

Die *Dielektrizitätskonstante* verschiedener Glasarten scheint nach Versuchen von Winkelmann[1]), ausgeführt mit Hilfe des Telephons, mit der Dichte zu wachsen. d = 5,5—9,1.

Durchlässigkeit für *Röntgenstrahlen*. Röntgen hat beobachtet, daß bleihaltige Gläser die von ihm entdeckten Strahlen stärker absorbieren als bleifreie Gläser. Nach Untersuchungen von Winkelmann und Straubel, sowie von Schott entspricht dem kleineren Atomgewicht der glasbildenden Oxyde die größere Durchlässigkeit für Röntgenstrahlen.

Das *spez. Gewicht* des Glases steigt mit dem zunehmenden Gehalte an Schwermetallen, läßt sich aber doch nicht aus den Bestandteilen berechnen, indem die Vereinigung der Oxyde unter Volumverminderung vor sich geht und diese hinwiederum bei verschiedenen Oxyden sehr ungleich ist. Bei gewöhnlichen Gläsern, also Alkalikalkgläsern, kann man das spez. Gew. zu 2,4 annehmen, während es bei Alkalibleigläsern von 3,3—4,9, bei Spezialgläsern, wie z. B. beim schwersten Bleisilikatglas, auf 6,33 steigt. Auch der Kühlprozeß übt einen Einfluß aus auf das spez. Gew., indem schnell gekühltes Glas infolge seines größeren Volumens ein kleineres spez. Gew. besitzt.

Die *Elastizität* des Glases läßt sich nach Winkelmann und O. Schott[2]) wie die Zug- und Druckfestigkeit mit ziemlicher Genauigkeit aus der Zusammensetzung berechnen. Den kleinsten Wert (4800) hatte ein Boratglas mit Tonerde, Natron und Baryt, den größten (7970) ein Borosilikat mit

1) Hovestadt, Jenaer Glas 407 (1900).
2) Hovestadt, Jenaer Glas (1900).

Baryt, Zinkoxyd und Tonerde. Die Elastizität des gehärteten Glases ist nach de la Bastie mehr als doppelt so groß wie die des gewöhnlichen.

Die *Zugfestigkeit* ist für verschiedene Gläser zu 3,3—9,19 kg/qmm, die *Druckfestigkeit* zu 60,6—126 kg/qmm ermittelt worden. Sie nimmt mit dem Kieselsäure-, Tonerde-, Borsäure- und Phosphorsäuregehalte zu, während sie mit dem Kali-, Kalk-, Bleioxyd- und Natrongehalte abnimmt.

Die *Härte* des Glases. In den Glasfabriken werden gewöhnlich zwei ganz verschiedene Eigenschaften des Glases mit dem Namen Härte bezeichnet. Die Glasschmelzer und Glasmaler verstehen unter einem harten Glase ein schwer schmelzbares, während die Glasschleifer und Graveure in richtiger Weise als hart ein Glas bezeichnen, welches dem Eindringen des Schleifmittels einen großen Widerstand entgegensetzt. Gerade diejenigen Gläser, welche nach den Begriffen des Schmelzers mit viel Sand als hart eingestellt werden, verhalten sich beim Schleifen weich und mild. Ein viel Borsäure enthaltendes Glas ist zwar leicht schmelzbar, setzt dem Eindringen des Schleifrades aber großen Widerstand entgegen, welche Eigenschaft namentlich manche Farbgläser und Schmelzfarben aufweisen. Ebenso sind Natrongläser in der Regel härter als Kaligläser, Kalkgläser härter als Bleigläser. Nach Lecremier ist die Härte der Gläser den aus der chemischen Zusammensetzung berechneten Druck- und Zugfestigkeitskoeffizienten proportional (?).

Absolute *Widerstandsfähigkeit* gegen Wasser, Säuren und Laugen besitzt kein Glas. Über die Art und den Verlauf der chemischen Wirkungen, die an der Oberfläche des Glases bei Berührung mit verschiedenen Stoffen und unter abwechselnden Bedingungen eintreten, sowie über die Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Glases ist eine große Anzahl von Untersuchungen [2]) gemacht worden. Eine von Geuther [3]) ausgeführte Untersuchung eines antiken, oberflächlich ganz zerfressenen und undurchsichtigen Glasgefäßes ergab, daß die Oberfläche unter Verlust der Gesamtmenge der Alkalien sich in ein alkalifreies wasserhaltiges Silikat verwandelt hatte, während der Kern der Glasmasse durchsichtig und unverändert geblieben ist. Glasscheiben verlieren an der Luft mit der Zeit ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit, sie schwitzen, erblinden und irisieren. Diese Erscheinung weisen namentlich alkalireiche Gläser auf. In erster Linie wirkt dabei der Wasserdampf auf das Glas ein, indem er das Alkalisilikat in Kieselsäurehydrat und Kali-

1) Hovestadt, Jenaer Glas (1900).
2) Hovestadt, Jenaer Glas S. 347 ff. (1900).
3) Geuther, Jahresber. d. chem. Technol. S. 160 (1856).

hydrat zerlegt, welch letzteres alsdann mit der Kohlensäure der Luft unter Bildung von Alkalikarbonat, das als Auswitterung auf dem Glase erscheint, reagiert. Zu weich eingestellte Lampenzylinder lassen deutlich die gleizeitige Wirkung von überhitztem Wasserdampf und Kohlensäure erkennen, indem sich jedesmal beim Gebrauche wieder ein abwischbarer weißer Beschlag bildet. Beim Schütteln von fein pulverisiertem Glase mit einer wässerigen Lösung von Phenolphtalein oder Hämatoxylin färbt sich diese rot, da durch das Wasser dem Glase Alkali entzogen worden ist. Weiter läßt sich die Wirkung von Wasser auf Glas in Libellen beobachten, welche mit wasserhaltigem Äther gefüllt sind. Hohe Silicierungsstufe, sowie die Silikate der alkalischen Erden und der Schwermetalle, dann namentlich auch das richtige Verhältnis der Alkalien zu den übrigen Basen erhöhen die Widerstandsfähigkeit des Glases. Borosilikatglas zeigt sich am widerstandsfähigsten gegen atmosphärische Einflüsse.

Heißes Wasser wirkt stärker als kaltes auf Glas ein. Unter den kalkarmen Gläsern werden Natrongläser leichter angegriffen als die Kaligläser; bei steigendem Kalkgehalt verschwindet indes der Unterschied mehr und mehr. Bleigläser sind gegen reines Wasser widerstandsfähiger als Kalkgläser, werden aber durch Alkalien und Säuren stärker angegriffen. — Die Abgabe alkalischer Bestandteile des Glases ist in den ersten Tagen des Gebrauches erheblich größer als später. Im allgemeinen findet bei ganz guten Gläsern nach einigen Tagen überhaupt kaum noch merkliche Abgabe von Alkalien statt. — Nicht geschliffenes Glas erweist sich infole seiner durch die Feuerpolitur erhaltenen härteren Oberfläche widerstandsfähiger als geschliffenes Glas.

Nach Weber[1]) läßt sich das Glas auf richtige Zusammensetzung dadurch **prüfen**, daß man es während 24 Stunden den Dämpfen von konz. Salzsäure aussetzt. Zeigt das Glas nach dem Trocknen in staub- und ammoniakfreier Luft bei durchfallendem Licht einen weißen Beschlag von Chloriden, so ist es verwerflich. — Sicherer ist die von Mylius[2]) ausgearbeitete, auf einer Farbreaktion beruhende Methode, wonach das zu untersuchende Glas 24 Stunden lang in einer ätherischen Jod-Eosinlösung ($C_{20}H_8J_4O_5$) digeriert wird. Das in Äther unlösliche, aus eosinsaurem Alkali bestehende Reaktionsprodukt löst sich in Wasser mit rosenroter Farbe. Durch Vergleichung derselben mit Jodeosinalkalilösung von bekanntem Gehalte kann der Grad der Zersetzlichkeit des Glases quantitativ bestimmt werden. — F. Kohlrausch[3]) bestimmt die Angreifbarkeit des Glases durch Wasser, wovon auch die Verwitterung der Glasoberfläche abhängt, durch Bestimmung des elek-

1) Weber, Polyt. Journ. 171, 129 (1864).
2) Mylius, Z. f. anorg. Ch. 55, 233 (1907).
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3560 (1891) und **26**, 2998 (1895).

trischen Leitvermögens der beim Angriff entstehenden Lösung von Bestandteilen des Glases. — Eine andere Methode beruht auf der teilweisen Zersetzung der Oberfläche des in gepulvertem Eisenvitriol eingebetteten Glases beim Erhitzen auf dunkle Rotglut. Der Gewichtsverlust gibt den Grad der Zersetzung an.

Wasser in Berührung mit minderwertigem Glas löst nicht nur Bestandteile desselben auf, sondern kann auch von den Oberflächenschichten bis zu 12% aufgenommen werden[1]). Dieses läßt sich beobachten beim raschen Erhitzen von solchem Glas, wodurch infolge des raschen Verdunstens des Wassers Absplitterungen des Glases hervorgerufen werden. Natrongläser zeigen in dieser Hinsicht besseres Verhalten als die Kaligläser.

Was die Einwirkung von Säuren auf Glas betrifft, greifen dieselben nicht stärker als Wasser an. Interessant ist dabei, daß ein und dasselbe Glas in Essigsäure, Salzsäure, Salpeter- und Schwefelsäure und zwar in verschiedenen Verdünnungsgraden derselben stets die gleiche Gewichtsmenge verliert. In konz. Säuren wird das Glas noch weniger angegriffen, als in verdünnteren, so daß die stärkere Einwirkung der letzteren dem vorhandenen Wasser zuzuschreiben ist. Eine Ausnahme macht die Flußsäure, durch welche sämtliche Gläser zersetzt werden, ebenso bei höherer Temperatur Phosphorsäure und Borsäure.

Energischer als Wasser und Säuren wirken die Alkalien, namentlich in konz. Lösung, auf Glas ein. Natronlauge wirkt stärker als Kalilauge, diese hinwiederum stärker als Ammoniak und Barytwasser. Am widerstandsfähigsten gegen Alkalien haben sich tonerdehaltige Alkali-Kalk-Gläser erwiesen, während borsäurehaltige Gläser sehr stark angegriffen werden.

Nach Foerster[2]), welcher das Verhalten der Gläser gegen verschiedene Salzlösungen geprüft hat, können Lösungen der Alkalikarbonate unter Umständen noch stärker als kaustische Alkalien das Glas angreifen. Ein Tonerdegehalt von 3% erhöht die Widerstandsfähigkeit gegen kohlensaure Alkalien bedeutend. Glaubersalzlösung greift die Gläser nur wenig an, stärker dagegen Natriumphosphat.

Für die Prüfung der Gläser zu chemischen Zwecken schlägt Mylius[3]) folgende Methode vor:

Vor der eigentlichen vergleichenden Prüfung werden die Gefäße zunächst drei Tage mit Wasser von 18° behandelt, um die von der oberflächlichen Verwitterung herrührenden störenden Einflüsse zu beseitigen. Hierauf folgt

1) F. Mylius und E. Groschoff, Z. f. anorg. Ch. 55 (1907).
2) Foerster, Zsch. analyt. Ch. 33/381.
3) Mylius, Ber. d. 5. intern. Kongr. f. angew. Chemie., S. 678, Berlin (1903); Sprechs. Coburg 41/403 (1908).

siebentägige Behandlung des Glases mit Wasser von 18°, dreistündige Behandlung mit Wasser von 80°, und kolorimetrische Bestimmung der in das Wasser übergehenden Alkalimenge mit alkalischer Jodeosinlösung.

Nach der abgegebenen Alkalimenge sind die Gläser in folgender Weise zu bezeichnen:

Milligramm Alkali ($Na^2 O$) auf 1 qm. Oberfläche.

Klassen der Gläser, dreitägige Vorbehandlung mit Wasser von 18°.	1 Woche Wasser v. 18°	3 Stunden Wasser v. 80°.
A. Quarz	—	—
B. Wasserbeständige Gläser z. B. Jenaer Glas 59 III	0—0,4	0—1,5
C. Resistente Gläser z. B. Stassches Glas . .	0,4—1,2	1,5—4,5
D. Härtere Apparatengläser z. B. Jenaer Thermometerglas 16 III	1,2—3,6	4,5—15
E. Weichere Apparatengläser z. B. . . . . Bleikrystallglas	3,6—15	15—60
F. Mangelhafte Gläser	über 15	über 60

Der gute Ruf des beim Verhalten des Glases gegen Temperaturwechsel auf Seite 17 schon erwähnten borsäurehaltigen Jenaer Geräteglases ist also, zieht man noch dessen gute thermische Eigenschaften in Betracht, wohl begründet. In jüngster Zeit fertigt auch die rheinische Glasfabrik Köln-Ehrenfeld ein Geräteglas, das nach verschiedenen Urteilen mit dem Jenaer Glas die Konkurrenz aufnehmen kann.

6. Die Schmelzmaterialien und das Gemenge.

a) Glasbildende Substanzen.

1. Die Kieselsäure wird in verschiedener Form zur Glaserzeugung verwendet: als Quarz, Feuerstein, Flint, Sand und Kieselguhr. Sie dürfen indes, sollen sie zur Erzeugung feiner Glassorten dienen, nicht über 0,5% Eisen enthalten, müssen sich also noch weiß brennen. Damit sich der Quarz und der Feuerstein leichter zerkleinern läßt, wird er zuerst zum Glühen erhitzt und dann in kaltem Wasser geschreckt (geschrenzt). Das Zerkleinern geschieht durch Pochwerke bez. Kollergänge und Kugelmühlen, in größeren Betrieben, z. B. in den Flaschen- und Tafelglasfabriken, durch Schleudermühlen (Disintegratoren). Bei der Weißglasfabrikation müssen Läufer und Mahlbahn der Kollergänge aus Quarzit bestehen, damit das Mahlgut nicht mit Eisenteilen, welche infolge Abnützung

dasselbe verunreinigen würden, in Berührung kommt. Steht Quarz — Sand von feinem und gleichmäßigem Korn zur Verfügung, so gibt man diesem vor dem Quarz den Vorzug, da bei genügender Kleinheit des Korns jede weitere Mahlung unnötig ist. Für Weißglasfabrikation können natürlich nur die reinsten Sorten von Sand verwendet werden. Lagerstätten, in denen Sand von sehr großer Reinheit vorkommt, sind in Deutschland z. B. in Hohenbocka in der Lausitz. Dieser Sand besitzt die Korngröße von 1,5 mm und kann durch Waschen auf einen Kieselgehalt von 99,97% mit 0,05% Eisen gebracht werden. 10 000 kg kosten 45—55 Mk. Sand von gleichem Kieselsäuregehalt, bei nur 0,01% Eisenoxyd und Tonerde findet sich in Herzogenrath und Nivelstein bei Aachen. Weitere Sande, welche mit diesen konkurrieren, stammen aus Dörentrupp (Lippe), Volpriehausen, Lemgo (Lippe-Detmold). Der 6mal gewaschene Dörentrupper Sand enthält 99,95% SiO_2.

In Thüringen wird für Instrumentenglas ein Sand verwendet mit

$$91,38\%\ SiO_2;\ 3,61\%\ Al_2O_3;\ 0,47\%\ Fe_2O_3,$$

welcher infolge seines Tonerdegehaltes die gerade bei diesem Glase so geschätzte Eigenschaft verleiht, daß es selbst bei wiederholtem Anwärmen keine Entglasungserscheinungen zeigt. In Österreich befinden sich die Hauptsandlager in der Gegend von Pilsen. Frankreich besitzt Lager guten Sandes im Walde von Fontainebleau und Nemours. Eine Reinigung des Sandes mit Salzsäure ist in verschiedenen Fabriken versucht worden, z. B. in der Fabrik Cöln-Ehrenfeld, ist aber wieder aufgegeben worden, da das Verfahren zu kostspielig ist und außerdem das gebundene Eisen sich nicht vollkommen entfernen läßt.

Kieselguhr, ein an manchen Orten in mächtigen Ablagerungen sich findendes Material, welches der Hauptsache nach aus kieseligen Infusorienpanzern besteht, wäre wegen der feinen Zerteilung der Kieselsäure ein sehr zu schätzendes Material, wenn ihm nicht die unwillkommene Eigenschaft anhaften würde, daß es sehr großes Volumen einnimmt und beim Eintragen in den Ofen stark staubt. Die Verwendung ist daher nur eine vereinzelte.

2. Borsäure wird verwendet als freie Säure oder als wasserhaltiger Borax mit 10 oder 5 Molekülen Wasser oder als wasserfreier Borax bei der Fabrikation von Schmelzfarben und Emails, dann auch bei der Herstellung von Straß, optischen Gläsern, gewissen Spezialgläsern und bei manchen farbigen Gläsern zur leichteren und gleichmäßigeren Verteilung der Farbe.

3. Phosphorsäure wird in optische Gläser eingeführt, z. B. in Krongläser.

4. Natron. Als natronhaltige Rohmaterialien kommen in Betracht: Glaubersalz, Soda und Kryolith. Steinsalz, das billigste Natronsalz, ließ sich bis heute noch nicht mit Erfolg in die Glasfabrikation

einführen, da es zu schwer von dem schmelzenden Gemenge zerlegt wird. Die billigste und weitaus am meisten benutzte Natronquelle bildet das technische Glaubersalz mit einem Gehalt von 93—97% Na_2SO_4. Eingeführt wurde das Glaubersalz in die deutsche Glasfabrikation im Jahre 1803 durch von Baader auf einer Hütte des bayerischen Waldes. Da das Natriumsulfat während des Schmelzprozesses nur schwierig von der Kieselsäure zersetzt wird, so muß es durch Zusatz von Kohle oder Koks in schwefligsaures Natrium übergeführt werden, welches von der schmelzenden Kieselsäure glatt zerlegt wird. Der Zusatz von Kohle muß ein genau bemessener sein, denn bei zu großer Zugabe von Kohlen wird ein Teil des Glaubersalzes nicht bloß zu Natriumsulfit, sondern zu Schwefelnatrium reduziert, welches gelbfärbend wirkt; wird zu wenig Koks zugesetzt, so wird nicht das gesamte Natriumsulfat reduziert, welches dann unzersetzt als sog. Glasgalle oben auf dem Glase schwimmt oder teilweise vom Glase gelöst wird und dann bläuliche Mißfärbung desselben verursacht. Theoretisch wäre zur Überführung des Natriumsulfates in Sulfit auf 100 Sulfat 8,4 Kohle notwendig. In der Praxis geht man indes mit dem Kohlezusatz gewöhnlich nicht über 6,5—7% des Sulfates hinaus, da dasselbe teilweise durch die Feuergase reduziert wird. In der Grünglasschmelze (Flaschenglas) wird ein Glaubersalz verwendet, das in der Chromatfabrikation als Nebenprodukt abfällt und das bei einem Gehalt von 96% Sulfat noch über 1% Na_2CrO_4 enthält.

Die Soda wurde früher in Form von ausgelaugter Asche von Seepflanzen verwendet. Bei der Sodagewinnung nach Le Blanc resultieren verschiedene Sodaarten. Das erste Produkt, die sog. Rohsoda mit 30—40% Na_2CO_3 und 60% unlöslichen Stoffen (Kalk, Magnesia, Kohle, Tonerde) findet für minderwertige Glassorten zuweilen Verwendung. Ferner kommen in den Handel folgende 3 Sodaarten.

	Kalzinierte Soda	Raffiniert und kalziniert	Kristallisiert und kalziniert
Kohlensaures Natrium	ca. 70%	ca. 84%	98%
Ätznatron	12 „	1 „	
Natriumsulfat	10 „	9 „	1—2%
Chlornatrium	3—4 „	3 „	

Der nicht unbedeutende Schwefelgehalt dieser Sodaarten verursacht eine gelbliche bis bläuliche Färbung der Natrongläser. Diesen Übelstand zeigt die Solvay-Soda mit ca. 99% Na_2CO_3 nicht. Für bessere Gläser wird daher fast ausschließlich diese Soda, welche außerdem noch eisenfrei ist, verwendet.

5. Kalisalze. Von Kalisalzen kommen in Betracht: Pottasche, Salpeter und schwefelsaures Kalium. In manchen holzreichen Gegenden wird auch heute noch, je nach der herzustellenden Glassorte, mehr oder weniger gereinigte Holzasche verwendet. Die meiste in der Glasindustrie verwendete Pottasche stammt jedoch aus der Schlempekohle, der hauptsächlichsten und unversiegbaren Quelle für dieses

wertvolle Kalisalz. Aus diesem Rückstand der Rübenzuckerfabrikation erhält man durch Auslaugen und fraktionierte Kristallisation der gelösten Salze ein Produkt von

80—85% K_2CO_3; 7—12% Na_2CO_3; 4—7% K_2SO_4; 3% KCl;

die Reinigung wird aber oft noch weiter geführt bis zu einem Gehalte von 95% K_2CO_3, 3 Na_2CO_3, 1 K_2SO_4, 1 KCl. Die deutsche Zuckerindustrie gewinnt jährlich 15000 t Schlempekohlenpottasche. In den Handel kommt auch ab und zu eine sehr schöne kristallisierte Pottasche mit 17,4% Kristallwasser, nämlich K_2CO_3 mit $1^1/_2$ H_2O. Auch kohlensaures Kali, welches aus Wollschweiß gewonnen wird und ca. 90% K_2CO_3 enthält, wird in der Glasfabrikation verwendet. Einen Gehalt von 98% K_2CO_3 und mehr weist die aus den Staßfurter Kalisalzen gewonnene Mineralpottasche auf.

Salpeter — Kalisalpeter wird ab und zu auch dem Gemenge als Flußmittel zugesetzt, weil er das Glas glänzender und verarbeitungsfähiger macht. Da er jedoch die Hafen stark angreift, darf man dem Glassatze nicht mehr als 5 kg auf 100 kg Sand zusetzen. Er wird öfter auch dem Gemenge zugesetzt, welches in kalt gehenden Hafen geschmolzen werden muß, da infolge der Sauerstoffentwicklung an dieser Stelle des Ofens in diesem Falle die Flamme höhere Temperatur erhält. Bleigläsern wird er gerne zugesetzt, um eine Reduktion des Bleioxydes zu verhindern.

6. Von Kalziumsalzen kommen in Betracht: kohlensaures Kalzium in Form von Kalkspat, Kreide, Marmor und Kalkstein sowie phosphorsaurer Kalk und Fluorkalzium (Flußspat). Kalk wird heutzutage hauptsächlich als kohlensaurer Kalk verwendet, während er früher als gebrannter und an der Luft zerfallener Kalk in das Gemenge eingeführt wurde. Abgesehen davon, daß letzterer wechselnde Zusammensetzung aufweist, entwickelt ersterer während des Schmelzprozesses Kohlendioxydgas, wodurch das schmelzende Glas tüchtig durchgearbeitet wird, was Läuterung und Homogenisierung der Schmelze zur Folge hat. An Verunreinigungen des Kalkes sind Eisenoxyd, Aluminiumoxyd und Kieselsäure und namentlich ein Gehalt an Magnesia, welche das Glas schwer schmelzbar macht, zu beachten. Für feinere Gläser ist auch besonders der Eisengehalt zu berücksichtigen.

Flußspat war früher sehr beliebt als Fluß- und Läuterungsmittel. Die Annahme ist noch vielfach verbreitet, daß Flußspat infolge seines bei 900° liegenden Schmelzpunktes ein schnelleres Niederschmelzen des Gemenges bewirke. Nach Ruff und Plato[1]) liegt nun der Schmelzpunkt des Flußspates bei 1300—1400°. Wenn also tatsächlich bei Flußspatzusatz das Gemenge leichter schmilzt, so ist

1) Ruff und Plato, Sprechsaal-Coburg 42, 400 (1909).

der Grund darin zu suchen, daß ein Teil des Fluors sich mit Kieselsäure verbindet und als Fluorsilicium sich verflüchtigt, was gleichbedeutend ist mit einer Verminderung des Sandes im Gemenge. Durch das entweichende Fluorsilicium wird allerdings das Glas geläutert. Eine größere Rolle spielt der Flußspat als Trübungsmittel des Glases. Flußspat greift aber den Hafen leicht an, daher soll der Zusatz nicht mehr als 10 kg auf 100 kg Sand betragen.

7. Baryum- und vereinzelt auch Strontiumverbindungen finden an Stelle von kohlensaurem Kalk Anwendung. Strontiumverbindungen wurden zum ersten Male von Doebereiner in das Glas eingeführt. Dem Schwerspat ($BaSO_4$) ist wie dem Glaubersalz behufs leichterer Zersetzung Kohle zuzugeben. Während er sich aber nur für weniger feine Gläser eignet, ist die Verwendung von gefälltem kohlensaurem Baryt für bessere Gläser eine ausgedehntere. Gegenüber dem Kalk macht Baryt das Glas schwer, daher auch stärker lichtbrechend und glänzender, außerdem leichter schmelzbar, in seinen Eigenschaften ein Mittelding zwischen Kalk und Bleiglas bildend. Baryt wird daher für Kristall und Preßglas in neuerer Zeit viel verwendet.

8. Von Tonerdeverbindungen werden verwendet Kryolith, künstliches Natriumaluminat, Kryolin, Feldspat, Basalt und ähnliche. Tonerde macht das Glas widerstandsfähiger gegen chemische Einflüsse und gegen Temperaturwechsel, aber auch streng und zähflüssiger. Enthält das Glas viel kieselsaure Tonerde, so ist es zum Entglasen geneigt. Während ordinäres Flaschenglas oft reich an Tonerde ist, infolge Verwendung von billigen natürlichen Gesteinen zu dessen Herstellung, werden den Milchgläsern Tonerdeverbindungen wie Kryolith, Feldspat als Trübungsmittel absichtlich zugesetzt.

9. Bleioxyd wird in das Glas fast ausschließlich als Mennige eingeführt, da dieses reiner und gleichmäßiger hergestellt werden kann als Bleioxyd und außerdem noch infolge seiner Sauerstoffabgabe einer Reduktion des Oxyds durch kohlige Verunreinigung und Ofengase, wodurch das Glas eine rauchige schmutzige Farbe annehmen würde, entgegenwirkt. In der Glasindustrie werden die Produkte der kärntner Bleiwerke bevorzugt. Bleioxyd macht in noch höherem Maße als Baryt das Glas schwer, stärker lichtbrechend, glänzender und leichter schmelzbar. Es spielt daher eine große Rolle für Kristallglas, Flint und Straßbereitung, sowie für Glas- und Porzellanmalerfarben und Flüsse.

10. Zinkoxyd ist ein wertvolles Material für widerstandsfähiges Apparateglas, optische Gläser u. dgl.

11. Natürliche Gesteine finden ausgedehnte Anwendung in der Grünglasfabrikation und zwar einerseits wegen ihres hohen Alkaligehaltes, andererseits um Kalk zu sparen. Solche Gesteine sind:

Granit, Feldspat, Basalt, Bimsstein, Trachyt, Porphyr, Lava, Mergel. Da sie insgesamt mehr oder weniger eisenhaltig sind, können sie nur für Ordinärgläser Verwendung finden.

12. Auch Schlacken, Glasbrocken, Bruchglas und Herdglas, d. h. Abfälle bei der Fabrikation, sowie zerbrochene Gläser werden in umfangreichem Maße als Schmelzmaterial in der Glasindustrie verwendet. Bei Herstellung von feineren Gläsern ist die wechselnde Zusammensetzung der Glasscherben zu berücksichtigen.

b) **Färbende Substanzen.**

Außer den erwähnten Substanzen, welche das eigentliche Glas liefern, werden dem Glasgemenge noch Substanzen zugesetzt, welche dem Glase die Eigenschaft verleihen, bestimmt gefärbte Lichtstrahlen zu absorbieren. Trifft z. B. ein aus Blau, Rot und Gelb gemischter Lichtstrahl auf ein Glas, das vermöge seiner Zusammensetzung die roten Strahlen verschluckt, so erscheint ein solches im durchfallenden oder reflektierten Lichte grün (aus Gelb und Blau gemischt). Die verschiedenen Färbungen können dem Glase durch bestimmte Metalle, Metalloxyde und Salze erteilt werden. Die Farbe hängt einerseits ab von dem Elemente, das dem Körper zugrunde liegt, dann von dessen Oxydationsstufe, andererseits aber auch von der Zusammensetzung und Schmelztemperatur des Glases.

Eisenverbindungen, welche sich von dem Eisenoxydul ableiten, färben das Glas blaugrün, Eisenoxyd dagegen gelbgrün bis rotbraun, stark basische Gläser, namentlich Bleigläser gelb bis rotbraun. Durch oxydierende (Salpeter und Arsenik) und reduzierende Zusätze lassen sich die Farben ineinander überführen. In der Grünglasfabrikation wirken die in den Rohmaterialien vorhandenen Eisenverbindungen auch noch als Schmelzmittel, indem sie das Glas leichter schmelzbar machen. Dem Kristallglasfabrikanten dagegen ist das selbst in den reinsten Rohmaterialien fast immer, wenn auch nur in Spuren enthaltene Eisen sehr unwillkommen.

Mangan, welches als Braunstein (MnO_2) zugegeben wird, färbt in der Oxydulform das Glas schwach weinrot, in der Oxydform intensiv violett und zwar Kaliglas blauviolett, Natronglas rotviolett. Wegen der leichten Reduzierbarkeit des Manganoxyds durch die Flammengase ist eine gleichmäßige Färbung mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden. Auf 100 kg Sand des Gemenges setzt man $1^1/_2$—5 kg Braunstein zu.

Kobaltoxyd (Co_2O_3) färbt das Glas intensiv blau und zwar Kaliglas rein blau, Natronglas blau mit einem Stich ins Violette. Das Färbevermögen von Kobaltoxyd ist sehr stark; 0,1% im Glas gibt

schon tiefes Blau; für Überfanggläser dagegen verwendet man 5—6% Kobaltoxyd. Die Farbe ist indifferent gegen Oxydation und Reduktion.

Antimonverbindungen finden seltener Anwendung. Bleigläser werden gelb gefärbt infolge Bildung von antimonsaurem Blei (Neapelgelb). Kalkgläser dagegen werden nur durch Schwefelantimonverbindungen gefärbt, z. B. durch Antimonium crudum, welches man durch Ausschmelzen von Antimonglanz oder Grauspießglanz aus den begleitenden Gesteinsarten erhält.

Uranoxyd färbt Bleigläser rein gelb, während Kali-Kalkgläser eine schön gelbgrüne fluoreszierende Farbe erhalten. Die Färbekraft ist sehr groß. 1% liefert bereits sehr satte Färbungen.

Chromverbindungen färben das Glas lebhaft smaragdgrün: Annagrün. Anwendung findet Chromoxyd, gelbes und rotes chromsaures Kalium, chromsaures Baryum (gelb-grün) und chromsaures Kupfer (bläulich-grün). Infolge der beschränkten Löslichkeit des Oxydes im Glase muß mit dem Zusatze von Chromverbindungen vorsichtig umgegangen werden. In größeren Quantitäten dem Glassatze zugesetzt, löst es sich nicht mehr vollkommen auf und liefert schwarze Punkte und Flecken speziell bei dunkelgrünen Gläsern, die außerdem noch mit anderen Färbemitteln wie Eisenoxyd oder Kobaltoxyd gesättigt sind. Die Fleckenbildung läßt sich ziemlich beseitigen, wenn man aus saurem chromsaurem Kalium und Borsäure hergestelltes Guignets' Grün verwendet. Es werden auf 100 kg Sand $^1/_2$—2 kg Chromoxyd zugesetzt. Bei größerem Zusatze scheidet sich, namentlich wenn der Kühlprozeß entsprechend geleitet ist, das in höherer Temperatur gelöste Oxyd in grünen Kristallflittern im Glase aus (Chromaventurin).

Zinndioxyd. Zinnasche oder mit Salpetersäure oxydiertes Zinn dient als weißfärbende Substanz für opake Gläser und Emails. Zinndioxyd macht das Glas schwerer schmelzbar; größere Mengen vermögen sich darin nicht mehr zu lösen und vermehren die Neigung zum Entglasen. Es dient auch als Zusatz für Gold und Kupferrubin.

Auch beim Kupfer hängt die Färbung von der Oxydationsstufe ab. Ein viel Bleioxyd enthaltendes Glas wird durch Kupferoxyd grün gefärbt, ein Kalkglas blaugrün (aquamarin). Auf 100 kg Sand treffen 1—2 kg Kupferoxyd oder 4 kg entwässerter Kupfervitriol, letzterer färbt wegen seines ziemlich hohen Schwefelgehaltes das Glas mehr grünlich-blau. In reduzierender Schmelze liefern die Kupferverbindungen rotes Glas oder Kupferrubin. So lange das Glas im dünnflüssigen Zustande sich befindet oder wenn es aus diesem Aggregatzustande sehr schnell in den festen übergeht, weist es die rote Färbung nicht auf. Bei langsamer Abkühlung oder bei wiederholtem Anwärmen kommt die Farbe zum Vorschein (Anlaufen des Kupferrubins). Auf 100 kg Sand werden $^1/_2$—2 kg Kupferhammerschlag genommen.

Gold, früher als Goldpurpur, heute gewöhnlich als Chlorgold angewendet, verleiht je nach der zugesetzten Menge dem Glase Färbungen von zartestem Rosa bis zum tiefsten Purpurrot. Stark bleihaltige Gläser erhalten einen violetten Stich. $^1/_{100000}$ Gold des Gewichtes vom Glassalze färbt schön rosa, $^1/_{50000}$ intensiv rot, mehr als $^1/_{10000}$ Gold des Gewichtes vom Glase kann nicht aufgenommen werden. Im letzteren Falle findet man metallisches Gold als Kügelchen am Boden des Hafens.

Silberverbindungen färben das Glas gelb. Sie werden verwendet teils zum Färben in der Masse, teils bei der sog. Gelbätze zum Färben der Oberfläche des Glases. Alkalikalkgläser lassen sich nicht gleichmäßig in der Masse mit dem Silber färben, da das Silber derart hohe Hitzgrade, welche die Glasgattung beansprucht, nicht verträgt und sich zumeist metallisch ausscheidet. Nur das leichtflüssige Bleiglas läßt sich mit Silber in der Masse schön färben.

Selen und Salze desselben mit oder ohne Reduktionsmittel färben das Glas ebenfalls rot (Rosalin bis lachsrot). Auf 100 kg Sand treffen 125 g Selen.

Schwefel und Schwefelmetalle, z. B. Schwefelkadmium und Schwefelnatrium, dienen zur Gelb- oder Braun- bis dunkelrot (Schwefelrubin)-Färbung von bleifreiem Glase. Vielfach ist unter den Glasschmelzern die Ansicht verbreitet, daß Kohlen, Graphit und kohlenhaltige Substanzen, wie Mehl, Hirse, Rinden, diese Farbe im Glase hervorrufen. Tatsächlich tritt auch bei Zusatz einer bestimmten Menge dieser Substanzen sehr oft Gelb- oder Braunfärbung ein. Dieses rührt jedoch davon her, daß das zur Herstellung des Glases dienende Gemenge durch Sulfate verunreinigt ist, z. B. die Leblanc-Soda durch schwefelsaures Natrium oder die Pottasche durch schwefelsaures Kalium. Durch Zusatz von Kohle wird das Sulfat reduziert, was gleichbedeutend ist mit dem Zusatz von Schwefel oder Schwefelmetallen zum Gemenge.

Kryolith, sowie künstlich hergestelltes Natriumaluminat kommen hauptsächlich in der Milch-(Reis-)glasfabrikation als Trübungsmittel des Glases in Betracht.

Phosphorsaurer Kalk wird in Form von scharf gebrannten Knochen oder von Baker-Guano dem Gemenge zugesetzt, um mehr oder minder starke Trübung des Glases hervorzurufen, kommt also in Betracht für Milch-, Bein-, Opalgläser. Die Knochenasche enthält im Mittel: Basisch phosphorsauren Kalk 83—84%, kohlensauren Kalk 9—10%, Fluorkalzium 4%. Man setzt auf 100 kg Sand 8—30 kg Knochenasche zu. Knochenasche kommt in großen Mengen von Amerika als Abfall der Fleischextraktfabrikation.

Da im Baker-Guano der phosphorsaure Kalk sich in feinerer Verteilung befindet, wird er oft der Knochenasche vorgezogen. Natürlicher Phosphorit wird nur selten verwendet, da er schwer aufschließbar und eisenhaltig ist.

Als weißfärbende Substanz wird in neuerer Zeit auch Kaliumsilikofluorid im Verein mit Feldspat angewendet. Federweiß (kieselsaure Magnesia) verleiht dem Glase alabasterartiges Aussehen.

c) Entfärbungsmittel.

Selbst die besten Rohmaterialien, welche dem Glasschmelzer zur Verfügung stehen, weisen Spuren von Eisen und Schwefelverbindungen auf, wodurch das Glas einen grünlichen oder gelben Stich erhält. Soll sehr farbloses Kristallglas erhalten werden, so muß diese Naturfarbe des Glases beseitigt werden. Dieses geschieht durch Entfärbungsmittel, früher Glasmacherseifen genannt, welche entweder physikalisch oder chemisch oder gleichzeitig physikalisch und chemisch wirken können. Die physikalische Entfärbung beruht darauf, daß die Naturfarbe des Glases durch eine in entsprechender Menge zugesetzte Substanz, welche an und für sich dem Glase die Komplementärfarbe verleihen würde, aufgehoben wird, indem sich diese Farben zu neutralem Grau ergänzen. Die chemisch wirkenden Entfärbungsmittel beruhen darauf, daß durch sie verschiedene Verunreinigungen oxydiert werden oder die deutlich sichtbare grüne Farbe in das weniger auffallende Gelb ebenfalls durch Oxydation übergeführt wird.

Das schon den Römern bekannte Entfärbungsmittel ist der Braunstein (Pyrolusit-Feuerwascher), welcher von Plinius und selbst noch von Agricola für den Magnetstein gehalten wurde. Er wirkt teils chemisch durch Sauerstoffabgabe, teils physikalisch durch Rot-Violettfärbung, wodurch das Eisengrün paralysiert wird, bez. in ein wenig sichtbares Gelb übergeführt wird. Bei Zusatz einer Spur Kobaltoxyd zu Braunstein fällt die Entfärbung noch besser aus. Auf 100 kg Sand wird 200—250 g Braunstein zugegeben. Die Braunsteinentfärbung hat einige Nachteile. Erstens wird diese wie die Färbung mit Braunstein von den Ofengasen sehr beeinflußt, zweitens nehmen diese Gläser, wenn sie längere Zeit dem Lichte ausgesetzt werden, eine gelbe bis rot-violette Färbung an.

Ein sehr beliebtes Entfärbungsmittel ist das Nickeloxydul, welches das Kaliglas bläulichrot, das Natronglas hyazintrot färbt. Außer dem Nickeloxydul wird auch das schwarze Nickeloxyd, „schwarzer Nickel“, und das grüne Nickelhydroxyd, „grüner Nickel“, zugegeben, von denen letzteres besonders beliebt ist, weil sich dieses am besten im Gemenge verteilt. Auf 100 kg Sand sind 2—5 g chemisch reines Nickeloxyd erforderlich, während von Kobaltoxyd höchstens $^3/_4$ g zugesetzt werden darf.

Selen und Selenverbindungen liefern eine sehr schöne Entfärbung, haben aber den Nachteil, daß die damit entfärbten Gläser in der Glasmalermuffel einen roten Stich annehmen und daß sie bei längerer Belichtung mißfarbig werden.

Als weitere Entfärbungsmittel kommen **Erbium** und **Neodymverbindungen**, welche in dem gesetzlich geschützten **Achromit** von Droßbach enthalten sind, ferner Titanverbindungen (Patent Kersten) in Betracht.

Ein früher viel gepriesenes und auch heute noch vereinzelt angewendetes Entfärbungsmittel ist **Antimon** in verschiedenen Verbindungen. Es dürfte indes mehr läuternd als entfärbend wirken.

Chemisch, d. h. durch Sauerstoffabgabe wirkende Entfärbungsmittel sind **Salpeter und Arsenik**. Infolge der sich aus ihnen in der Hitze entwickelnden Gase tragen sie zugleich zur Homogenisierung der Schmelze bei. Es ist auch schon versucht worden, Sauerstoff in die schmelzende Glasmasse einzuleiten. Arsenik kann unter Umständen auch reduzierend wirken, so z. B. wird mit Braunstein überfärbtes Glas durch Zusatz von Arsenik wieder farblos, indem ein Teil des starkfärbenden Manganoxydes zu schwachfärbendem Manganoxydul reduziert wird, während arsenige Säure in Arsensäure übergeht.

Die angeführten Entfärbungsmittel werden teils für sich allein, teils miteinander in verschiedenem Verhältnis gemischt verwendet. Im Handel befindliche Mischungen sind z. B. Karlsbader Kristallid, welches neben Braunstein noch Selen, grünes Nickelhydrat, Wismuthoxyd und arsenige Säure enthält.

d) Herstellung des Gemenges.

Je nach den an das Glas gestellten Anforderungen werden die fein zerkleinerten und gesiebten Rohmaterialien, welche in das Glas eingeführt demselben die verlangten Eigenschaften verleihen, in bestimmtem Verhältnis miteinander gemischt. Die Berechnung dieses Gemenges erfolgt in der Praxis auf Grund von Materialanalysen im allgemeinen nach der bei der Zusammensetzung des Glases (S. 9) angegebenen Formel. Die Herstellung des Gemenges geschieht teils durch **Handarbeit**, wobei in großen hölzernen Trögen die verwendeten Rohmaterialien durch oftmaliges Hin- und Herschaufeln möglichst gleichmäßig gemischt werden, teils auf mechanischem Wege durch sog. **Mischmaschinen**. Dem Gemenge werden noch Glasabfälle (Brocken) von früheren Schmelzen beigegeben und zwar bis zur Höhe des Sandgehaltes. Substanzen, von denen nur eine kleine Menge zugesetzt wird, wie z. B. von manchen **Farbkörpern**, werden betreffs gleichmäßiger Verteilung als Lösung zunächst über eine kleine Portion Sand geschüttet und dann erst mit dem Gesamtgemenge vermischt. Soll mit glaubersalzhaltigem Gemenge Farbglas hergestellt werden, so dürfen die färbenden Metalloxyde in das geschmolzene Glas erst dann eingetragen werden, wenn die Zersetzung des Sulfates durch Kohle bereits erfolgt ist, da andernfalls die Kohle die Oxyde zu Metall reduzieren würde. Damit aus dem Gemenge

Glas entstehen kann, muß es einer hohen Temperatur ausgesetzt werden, wobei die einzelnen Bestandteile in Reaktion miteinander treten und zu einer klaren Flüssigkeit zusammenschmelzen. Dieses Schmelzen des Glasgemenges, welches Temperaturen bis zu 1600° erfordert, kann natürlich nur in hochfeuerfesten Gefäßen vorgenommen werden; außerdem dürfen diese Gefäße von dem schmelzenden Gemenge nicht aufgelöst werden, müssen große mechanische Festigkeit besitzen und Temperaturwechsel vertragen können.

c) Die feuerfesten Materialien.

Das Hauptmaterial für Schmelzgefäße und Öfen bildet der feuerfeste Ton, welcher aus der Verwitterung kieselsaure Tonerde enthaltender Gesteinsarten hervorgegangen ist und dessen Zusammensetzung sich dem Molekularverhältnis: $2 SiO_2 . Al_2O_3 . 2 H_2O$ mit 47,1% SiO_2; 39,2% Al_2O_3 und 13,7% H_2O nähert. Zum Unterschiede von dem auf der ursprünglichen Lagerstätte noch befindlicher Porzellanton (Kaolin) verwendet die Glasindustrie durch Wasserfluten fortgeschwemmten und auf sekundärer Lagerstätte abgesetzten feuerfesten Ton, welcher große Plastizität und gutes Bindevermögen aufweist. In der Glasindustrie besitzen guten Ruf die nur geringe Mengen von Alkali und Eisen enthaltenden Tone von Rakonitz, Saarbrücken, Briesen und Blansko in Mähren, Belgien, Grünstadt und Hettenleidelheim in der Pfalz, Großalmerode, Löthain in Sachsen, Vallendar, Wildstein in Böhmen, deren Feuerfestigkeitsgrad nach Seger Kegel 30—36 beträgt, entsprechend 1650—1730° C. Außer Ton findet in der Glasindustrie als feuerfestes Material auch Kieselsäure in Form von Quarz, Sandstein, Kies und Sand, dann in geringem Maße auch Graphit Verwendung. Ein sehr beliebtes und gutes Material für Bänke und Gesäßsteine liefern natürliche Sandsteine mit kieseligem oder tonigem Bindemittel, wie sie z. B. bei Magdeburg vorkommen. Bei Verwendung derselben ist zu berücksichtigen, daß sie unter Einwirkung der Hitze sich stark ausdehnen, weshalb man je nach ihrer Länge sie mit 2—4 cm weiten Fugen verlegen muß, welche sich dann später schließen. Gerade aus diesem Grunde werden diese Sandsteine so bevorzugt. Denn die dicht geschlossenen Fugen erschweren dem Glase den Eintritt in das Mauerwerk und tragen daher zu dessen Konservierung bei. Die Eigenschaft im Feuer zu wachsen zeigen auch die künstlichen Quarzsteine, Dinassteine genannt, welche namentlich für das Gewölbe des Schmelzofens verwendet werden.

Neben ihrer großen Feuerbeständigkeit zeigen diese Steine noch den weiteren Vorteil, daß die von der Decke herabfallenden Tropfen, welche durch Einwirken von verstäubendem Gemenge oder verdampfendem Schmelzmaterial auf die Gewölbesteine aus Dinas-

material entstehen, sich leichter im Glase lösen, während die von einem Tongewölbe herabfallenden Tropfen infolge ihres Tonerdegehaltes sich nur schwer und langsam auflösen und daher zu Schlieren und Windenbildung im Glase Veranlassung geben.

Graphit anderen feuerfesten Produkten zugesetzt, erhöht ihre Feuerfestigkeit und macht sie infolge seiner größeren Wärmeleitfähigkeit geeigneter, Temperaturwechsel zu ertragen. Da er außerdem auch glatte Oberfläche erteilt, wird er gerne als Zusatz für Strecksteine verwendet.

f) Hafen.

Die Gefäße, in denen das Glas geschmolzen wird, sind je nach den Zwecken verschieden. Im allgemeinen unterscheidet man offene, geschlossene (gedeckte) und kontinuierlich arbeitende Hafen oder wenn die ganze Ofensohle als Schmelzgefäß dient, die Wannen. Die offenen Hafen haben gewöhnlich die Form eines umgekehrten abgestumpften Kegels. Die geschlossenen Hafen sind überwölbt und ragen mit einer Schnauze aus dem Ofen (Abb. 4 und 5) heraus, durch welche der Glasmacher das Glas entnehmen kann. Sie werden für Bleigläser und bestimmte Farbgläser, auf welche die Flammengase reduzierend wirken könnten, verwendet. Gleichzeitiges Schmelzen und Ausarbeiten läßt sich in den kontinuierlichen Hafen erreichen, in denen durch Zwischenwände zwei oder besser drei miteinander in Verbindung stehende Räume geschaffen werden. In der ersten Abteilung schmilzt das Gemenge nieder, durch einen vertikalen Kanal gelangt das geschmolzene Glas vom Boden der ersteren Abteilung nach oben in die zweite, worin es geläutert wird, und von da durch ein Loch am Boden der zweiten Scheidewand in die dritte, überwölbte Abteilung, aus welcher es ausgearbeitet wird. Die Größe der Hafen ist verschieden; ihr Fassungsraum schwankt zwischen 60 und 1000 kg und mehr geschmolzenen Glases. Die Stärke des Bodens bei Hafen mittlerer Größe soll etwa 1/10 des oberen Durchmessers, die Wandstärke am Boden ebenso groß sein und gegen den oberen Rand hin bis auf 1/20 des oberen Durchmessers abnehmen. Die Höhe soll gleich dem oberen Durchmesser, der untere Durchmesser 8—12 cm kleiner sein. Die Anfertigung der Hafen geschieht gewöhnlich in den Glashütten selbst und erfordert ungemein große Sorgfalt. Nach einem alten Sprichwort ist die Hafenstube die Seele der Hütte und auch mit Recht. Denn genügen die Schmelzgefäße den an sie gestellten hohen Anforderungen nicht, so ist auch der Betrieb nicht wie er sein soll, und große Verluste sind an der Tagesordnung.

Da der grüne plastische Ton beim Trocknen zu stark schwinden und infolgedessen sich verziehen und reißen würde, so wird er mit der gleichen Menge bereits gebrannten fein- und grobkörnigen Tones

vermengt, mit Wasser zu einer plastischen Masse geknetet, wobei der Wasserzusatz ca. $^1/_4$ des Gewichtes des grünen Tones beträgt und daraus der Hafen entweder aus freier Hand oder mit Hilfe einer Form gefertigt. Neben Chamotte dienen als Magerungsmittel noch ausgesuchte, von jeder Spur Glas gereinigte Hafenscherben. Eine sehr viel verwendete Hafenkomposition für Kristall- und Weißglas ist z. B. 10 Tl. roher Ton, 5 Tl. gebrannter Ton, 5 Tl. Hafenscherben.

In größeren Betrieben werden die Schmelzgefäße auch mit einer Presse hergestellt. In neuerer Zeit verschafft sich die Methode des Hafengießens immer mehr Verbreitung (D. R. P. Nr. 158496 und 159193). Dasselbe beruht auf der Verflüssigung, d. h. der kolloidalen Löslichkeit desselben in Wasser durch Zusatz einer geringen Menge Alkali. Die durch ein Rührwerk gut durchgemengte Masse wird in eine Gipsform gegossen. Zwei Arbeiter stellen an einem Tage durch Guß in der Regel sieben Hafen her von ca. 1 m Durchmesser. Die dichte und glatte Oberfläche erweist sich besonders widerstandsfähig gegen die Schmelzmasse. Sehr viel Sorgfalt erfordert das Trocknen der Hafen und langsame Steigern der Temperatur beim Anwärmen (Tempern) derselben. Wenn die Hafen auf Rotglut gebracht sind, werden sie in den Ofen eingesetzt. Gute Häfen halten ca. $^1/_4$ Jahr und darüber im Ofen aus.

Die feuerfesten Steine werden ebenfalls aus Ton hergestellt, wobei auch weniger feuerfeste Tone verwendet werden können für Steine, welche an weniger beanspruchte Stellen des Ofens kommen.

g) Glasschmelzöfen.

An die Glasschmelzöfen werden in bezug auf Höhe und Wechsel der Temperatur, Widerstandsfähigkeit gegen die schmelzende Glasmasse oder verdampfende und verstäubende Gemengteile kolossale Anforderungen gestellt. Dies ist zu berücksichtigen bei der Auswahl des zu verwendenden Materials und dem Aufbau des Ofens. Früher baute man aus noch feuchten Tonsteinen den Ofen als Ganzes ohne Fugen. Diese Bauart erforderte sehr lange Zeit zum Austrocknen des Ofens und oftmaliges Nachschlagen. Heute werden die Öfen fast ausschließlich aus verschiedenen Arten feuerfester Steine aufgebaut. Für das Innere des Ofens werden hoch feuerfeste Chamottesteine verwendet, für das Gewölbe Quarz-(Dinas-)steine, für die Bänke, auf welchen die Hafen stehen, Sandsteine, für die Umfassungsmauern gewöhnliche Ziegel. In der Regel befinden sich 4—10, in selteneren Fällen bis 16 Hafen im Ofen.

Die Schmelzöfen werden eingeteilt entweder nach der Feuerung in Ofen mit direkter (Rost-) Feuerung, mit Halbgasfeuerung und mit Gasfeuerung oder nach der Art der Schmelzgefäße in Hafen- und Wannenöfen. Die

direkte Feuerung findet nur mehr ganz vereinzelt in kleinen Betrieben Verwendung. Etwas mehr verbreitet ist die Halbgasfeuerung, deren hauptsächlichster Vertreter der Boëtiusofen ist (Abb. 4 u. 5), welcher wegen billiger Anlage und bequemen Betriebes mit der eigentlichen Gasfeuerung noch zu konkurrieren vermag, wenn gutes Brennmaterial zur Verfügung steht. Die günstigsten Resultate liefert unstreitig die Gasfeuerung, deren erfolgreiche Einführung in die Glasindustrie Friedrich Siemens in Dresden zu verdanken ist. Die Gasheizung ist eine der hervorragendsten Errungenschaften und hatte die erste große Umwälzung der Glasindustrie zur Folge. Die Siemens-Glasschmelzöfen weisen aber auch außer der Gasheizung noch weitere Vorteile auf durch die Wärmespeicher (Regeneratoren), wobei die Hitze der aus dem Ofen abziehenden Verbrennungsgase zum Vorwärmen des Heizgases und der Verbrennungsluft verwertet wird, indem man die den Ofen verlassenden heißen Verbrennungsgase ihre Hitze an feuerfeste Steine, die in Kammern gitterartig ausgesetzt sind, abgeben läßt und dann durch Umkehr der Zugrichtung die vorzuwärmende Luft und das Generatorgas an den hocherhitzten Steinen vorbeiströmen läßt. Auf diese Weise läßt sich im Ofen eine viel höhere Temperatur erzielen, während andererseits eine Brennstoffersparnis zu verzeichnen ist. Während früher für bessere Gläser nur Holz als Feuerungsmaterial verwendet wurde, lassen sich durch die Einführung der Generatoren oder Gaserzeuger, in welchen das Brennmaterial in brennbares Gas übergeführt wird, auch die billigeren und weniger guten Brennstoffe von Torf und Braunkohle verwerten. Die Gasfeuerung ermöglicht eine Ersparnis an Brennmaterial, liefert eine viel reinere, von Ruß und Flugstaub freie Flamme, ermöglicht bessere und bequemere Regulierung der Temperatur und der Oxydations- und Reduktionswirkungen der Flammen, erzielt infolgedessen auch ein Glas, welches in Farbe und Glanz den Gläsern der älteren Öfen weit überlegen ist. Der Verbrauch an Brennmaterial für 1 Dztr. Glas betrug früher 8 Dztr. Holz oder 2—3 Dztr. Stückkohle, während Siemens mit 2 Dztr. Holz, 1 Dztr. Torf oder böhmischer Braunkohle, 0,75—1,25 Dztr. Steinkohlen auskommt.

Die Vorwärmung der Heizgase oder wenigstens der Verbrennungsgase führte Nehse in anderer Weise durch in seiner rekuperativen Gasfeuerung, wobei die aus dem Ofen austretenden heißen Gase durch dünnwandige Chamotteröhren geleitet werden. Die Sekundärluft streicht, bevor sie in den Ofen eintritt, an diesen Röhren vorbei und nimmt von den heißen Wänden derselben Wärme auf. Die Wärmeausnützung ist zwar hier nicht so gut, dieses System bedingt aber einfachere, daher billigere Anlage und leichteren Betrieb infolge Wegfallens der Wechselklappen.

An die bereits (S. 30) erwähnten Verdienste von Siemens reiht sich als weiteres die Konstruktion brauchbarer kontinuierlich arbeitender Wannenöfen an, welche sich namentlich für

Herstellung von Massenartikeln, wie Flaschen, Medizingläsern, Tafelglas usw. eignen. Anstatt in teueren, leicht zerbrechlichen Hafen wird hier das Glas unmittelbar auf der Sohle des Schmelzofens geschmolzen. Die Widerstandsfähigkeit der Sohle und der Wände gegen den Glasfluß erreichte Siemens durch gute Kühlung von außen. Die Wannen gestatten auf einfache Weise ein ununterbrochenes Arbeiten, indem in demselben Maße wie durch die Arbeitsöffnungen Glas ausgearbeitet wird, der Schmelzer am hinteren Ende der bis zu 20 m langen Wanne Gemenge nachträgt, so daß der Glasstand immer gleich hoch bleibt. Ein Wannenofen erfordert noch weniger Brennmaterial als ein Hafenofen, dessen Produktionsfähigkeit er um das Doppelte übersteigt.

Abb. 4—9 stellen verschiedene Ofensysteme dar.

Abbildung 4 stellt einen Längsschnitt, Abbildung 5 einen Querschnitt von dem Boëtiusofen dar, der ja, wie schon S. 39 erwähnt, wegen seiner billigen Anlage sich immer noch in kleineren Betrieben halten kann, trotzdem er von einer Reihe von Schmelzöfen mit regenerativer oder rekuperativer Gasfeuerung schon längst überflügelt ist. Unter der Sohle des Ofens

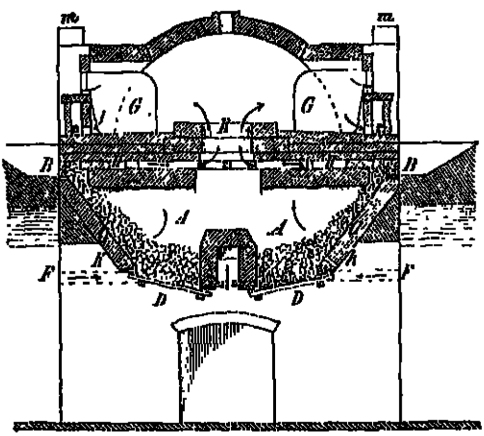


Abb. 4

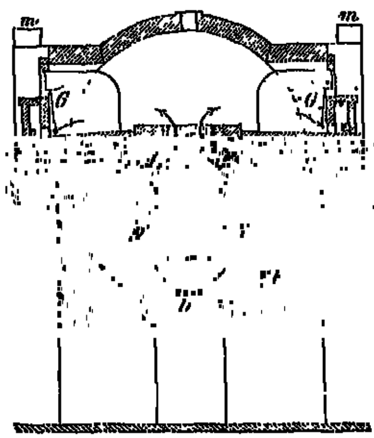


Abb. 5

Hafenofen von Boëtius. — Das von den Generatoren A kommende Gas vereinigt sich mit der an den Seitenkanälen F zugeleiteten Luft; die Flamme umspielt die Hafen G; die Rauchgase entweichen durch kleine Kamine m.

liegen in der Regel zwei Generatoren A, welche von geneigten Ebenen C, schrägliegenden Rosten D und nach oben sich verengenden Seitenwänden N gebildet werden. Die bei B eingefüllten Kohlen entgasen zunächst und vergasen allmählich, während sie auf der schiefen Ebene sich gegen den Rost zu abwärts bewegen. Die Gase steigen direkt durch den Kanal K in den Schmelzraum hinauf und vereinigen sich mit der durch die Seitenwände N des Generators vorgewärmten Luft. Die Flamme umspült den gedeckten Hafen G, während die Rauchgase durch kleine Kamine m entweichen. In bezug auf Reinheit der Flamme und der Höhe der Temperatur bleibt der Boëtiusofen hinter den eigentlichen Gasöfen zurück.

Abbildung 6 und Abbildung 7 stellen einen **W a n n e n o f e n** mit **R e k u p e r a t i v g a s f e u e r u n g** nach dem **N e h s e - S y s t e m** dar. Von den auf der rückwärtigen Seite der Wanne befindlichen Gaserzeugern strömt das Generatorgas durch das geöffnete Gasventil gv und den Kanal g in Richtung der Pfeile 2 in die Schmelzwanne ein. Kurz vor dem Eintritt in dieselbe vereinigt es sich mit der durch die Lufterhitzer vorgewärmten, in Richtung der Pfeile 1 zuströmenden Luft und schießt als große Flamme (3) in die 7 m lange Wanne. Durch den Kaminzug kehrt die Flamme um, wobei

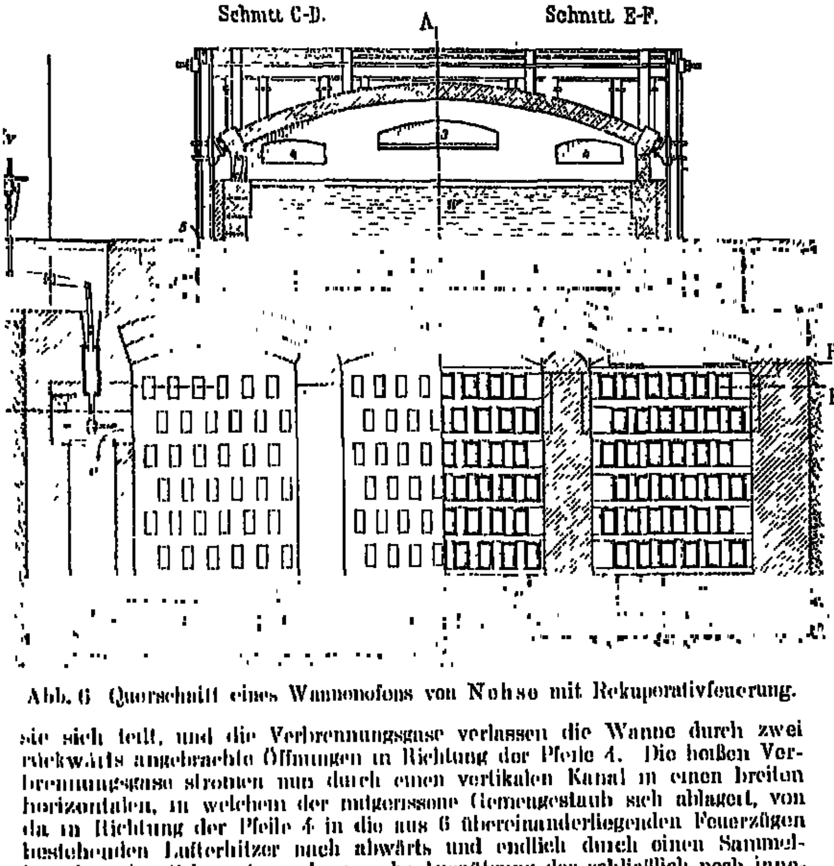


Abb. 6 Querschnitt eines Wannenofens von **N e h s e** mit Rekuperativfeuerung.

sie sich teilt, und die Verbrennungsgase verlassen die Wanne durch zwei rückwärts angebrachte Öffnungen in Richtung der Pfeile 4. Die heißen Verbrennungsgase strömen nun durch einen vertikalen Kanal in einen breiten horizontalen, in welchem der mitgerissene Gemengestaub sich ablagert, von da in Richtung der Pfeile 4 in die aus 6 übereinanderliegenden Feuerzügen bestehenden Lufterhitzer nach abwärts und endlich durch einen Sammelkanal in den Schornstein oder zwecks Ausnützung der schließlich noch innewohnenden Wärme zu einer Dampfkesselanlage u. dgl. Durch die Lufterhitzer wird die zur Verbrennung der Generatorgase nötige Sekundärluft vorgewärmt dadurch, daß diese vom Luftventil lv kommend in Richtung der Pfeile 0 durch ein Kanalsystem, welches die Feuerzüge der Lufterhitzer allseitig umgibt, im Zickzack in die Höhe steigt und hier von den heißen Wänden der Lufterhitzer Wärme empfängt. Von diesen Kanälen aus gelangt die Luft hocherhitzt in einen Sammelkanal und von da in Richtung der Pfeile 1 in den Ofen. Die Generatoren befinden sich möglichst nahe am Ofen, so daß das Generatorgas auf seinem Wege dorthin wenig an Wärme verliert.

In der Nähe der Einmündungsstelle der Flamme herrscht die größte Hitze und hier wird durch zwei Öffnungen der Seitenwände das Gemenge ein-

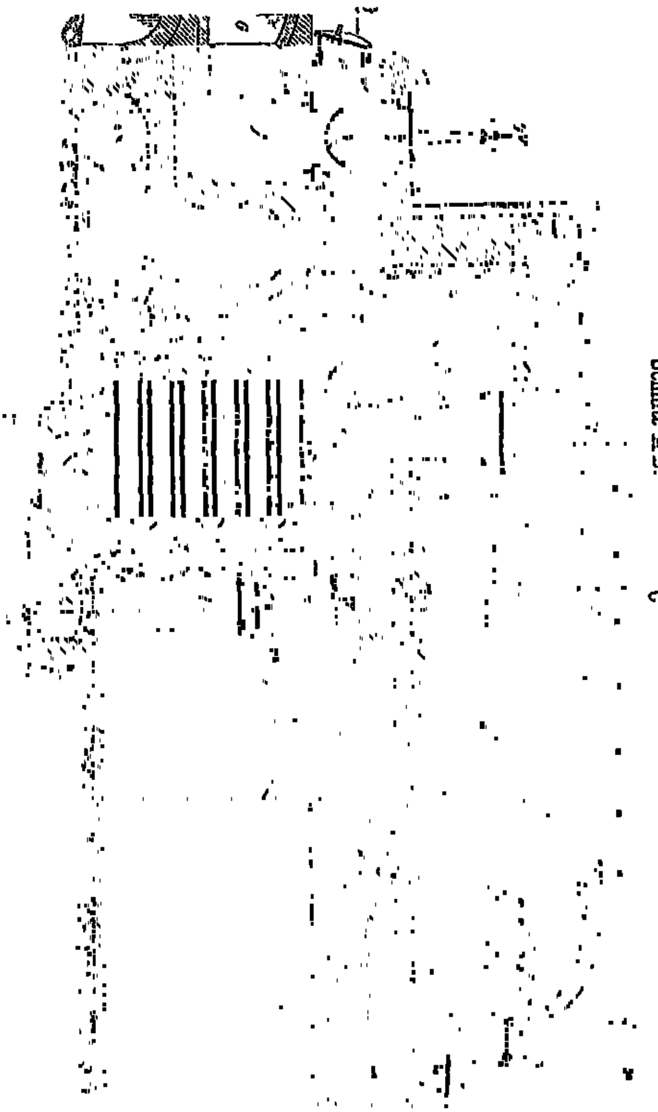


Abb. 7 Längsschnitt eines Wannenofens von Nehse mit Rekuperativfeuerung. — Das in Richtung der Pfeile 2 vom Generator kommende Gas vereinigt sich mit der durch 1 zugeleiteten Luft; die Flamme 3 schlägt durch die Wanne; die Rauchgase werden in Richtung der Pfeile 4 aus dem Ofen abgezogen, strömen durch die Feuerzüge der Lufterhitzer und durch einen Sammelkanal in den Kamin. Die Luft strömt in Richtung der Pfeile 0 ein, steigt in Kanälen zwischen den Feuerzügen sich erwärmend in die Höhe und strömt in Richtung der Pfeile 1 zum Ofen. — Durch zwei Öffnungen der Längswände der Wanne wird das Gemenge eingetragen; am vorderen gewölbten Ende der Wanne sind die Arbeitsöffnungen.

getragen, welches auf dem Wege durch die Wanne schmilzt und geläutert wird. An der abgerundeten Stirnwand der Wanne befinden sich Arbeitsöffnungen, durch welche das Glas entnommen wird. Dieses hat zur Folge, daß die Bewegung des schmelzenden Glases gegen die Stirnwand der Wanne gerichtet ist.

Abbildung 8 stellt einen Vertikalschnitt und Abbildung 9 einen Horizontalschnitt durch eine **mehrteilige Wanne mit Regenerativfeuerung** dar. Diese Wanne ist durch kreuzweise angeordnete Querwände in 4 Abschnitte geteilt, so daß darin 4 verschiedene Glassorten geschmolzen werden können. Die entsprechenden Gemenge werden von G aus durch die Öffnungen n in den Ofen eingetragen und das geschmolzene Glas durch die Arbeitsöffnungen a aus den Läuterungsschiffchen ausgearbeitet.

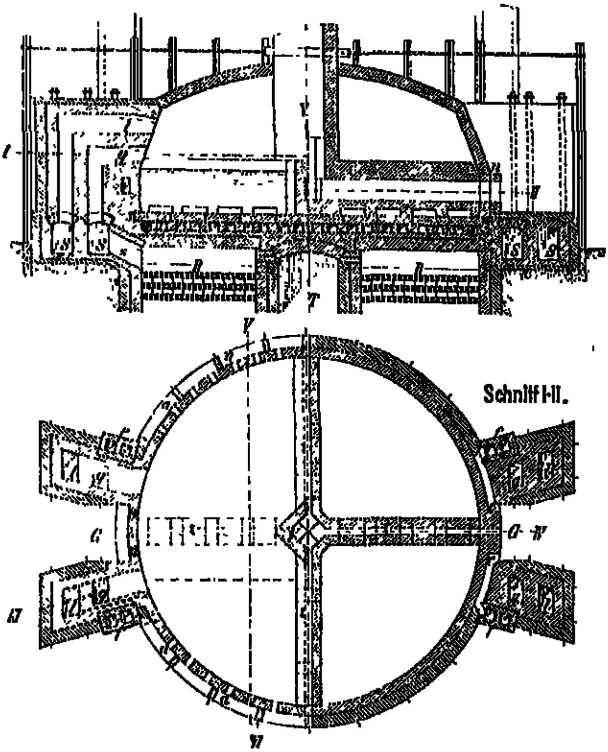


Abb. 8 u. Abb. 9

Vierteiliger Wannenofen mit Regenerativgasfeuerung. R Regeneratoren, g Gaskanal, l Luftkanal, z Querwände in der Wanne, n Öffnung zum Eintragen des Gemenges, a Arbeitsöffnung.

Die Querwände werden durch Luftkanäle, welche mit dem Schornstein V in Verbindung sind, gekühlt. Ebenso sind Boden und Seitenwände mit Luftkühlung versehen. Soll in nebeneinanderliegenden Abteilungen gleiches Glas geschmolzen werden, so können dieselben durch Öffnungen in den Querwänden in Kommunikation gebracht werden. Unter der Ofensohle befinden sich die Regeneratoren oder Wärmespeicher R, welche durch die Kanäle S und g oder l mit dem Ofen in Verbindung stehen. Je zwei Regeneratoren arbeiten zusammen, d. h. in dem einen wird Gas, in dem anderen Luft vorgewärmt, welche dann an der Mündung der Kanäle l und g beim Eintritt in den Ofen sich entzünden, worauf die Verbrennungsgase durch die gegenüber-

liegenden Kanäle l und g aus dem Ofen abziehen und durch das andere Paar Wärmespeicher strömen, die darin gitterartig aufgestellten Chamottesteine hoch erhitzend, um dann mit einer Temperatur von 200° in den Schornstein zu entweichen. Haben die Chamottesteine die hohe Temperatur der den Ofen verlassenden Verbrennungsgase angenommen, so wird die Gasrichtung mittels einer Drehscheibe gewechselt, d. h. die Verbrennungsgase werden durch das inzwischen abgekühlte erste Kammerpaar geleitet, dieses wiederum erwärmend, während die Luft und das Generatorgas vor ihrem Eintritt in den Ofen getrennt durch die vorhin auf hohe Temperatur gebrachten Regeneratoren geleitet werden, hierbei deren Hitze aufnehmend. Dieser Wechsel vollzieht sich jedesmal nach Verlauf von ca. $^1/_2$ Stunde.

Mit diesem Ofen lassen sich an 28 Arbeitsstellen jeden Tag 25—28 000 Flaschen anfertigen.

Amerika hat ein billiges Heizmaterial für Schmelzöfen in seinem Naturgas, Rußland in dem Masut, den Erdölrückständen von Baku. Die Rohöl- oder Ölgasfeuerung ist in letzter Zeit auch in Deutschland und anderen Ländern eingeführt worden. Rohöl wird unter hohem Druck gegen glühende Platten direkt unter den Schmelzofen gespritzt, wo es sich entzündet und zusammen mit vorgewärmter Luft in den Schmelzraum eintritt. Tropfbar flüssige Brennstoffe werden meistens in besonders konstruierten Brennern unmittelbar im Verbrennungsraum verstäubt und durch Zuführung von hocherhitzter Luft zu vollständiger Verbrennung gebracht. Mit Ölgasfeuerung arbeiten gegenwärtig schon verschiedene große Wannenbetriebe. In Deutschland kommt zunächst das Teeröl aus Steinkohlen und Braunkohlen in Betracht. Im Vergleich zu den Kosten der Feuerung mit letzterem stellt sich die Ofenfeuerung rund um die Hälfte billiger.

Zur Messung der Temperatur in verschiedenen Öfen der Glasindustrie werden Pyrometer und Pyroskope verwendet. Von ersteren kommen in Betracht das thermoelektrische Pyrometer nach Le Chatelier und von Siemens & Halske, welche eine Kontrolle der Öfen vom Kontor aus gestatten, wenn sie mit einem registrierenden Galvanometer verbunden sind, das elektrische Widerstandsthermometer, das Kaloripyrometer und das optische Pyrometer von Wanner. Als Pyroskope (für annähernde Temperaturbestimmung) dienen Metallegierungen von bestimmtem Schmelzpunkte, ferner die Segerkegel und Wiborghs Thermophon, bei welchem aus einer nach kürzerer oder längerer Zeit eintretenden Explosion auf die Höhe der Temperatur der betreffenden Stelle geschlossen werden kann.

Die Untersuchung der Generator- und Verbrennungsgase erfolgt auf mechanischem Wege mittels Gaswagen, welche das spez. Gewicht der Gase angeben und so auf den Kohlensäuregehalt schließen lassen, auf chemischem Wege mittels der Apparate von Orsat, Bunte u. a.

7. Schmelzprozess.

Bevor die Schmelzmaterialien, das Gemenge, in den Ofen eingeführt werden, muß derselbe auf hohe Temperatur gebracht werden, damit sich Kieselsäure und Kalk in dem zunächst schmelzen-Alkali rasch auflösen und zu Glas verschmelzen. Den richtigen Verlauf einer Schmelze erkennt man daran, daß die gegeschmolzene Masse sich am Boden des Hafens ansammelt, während das noch rohe Gemenge oben schwimmt, den sog. Hut bildend. Dieses schmilzt ruhig nach und es können die bei der chemischen Umsetzung sich bildenden Gase Kohlendioxyd (aus Pottasche, Soda, Kalk und Baryt) und Schwefeldioxyd und Kohlenmonoxyd (aus Sulfat und Kohle) frei entweichen.

Wegen der Schädlichkeit des Schwefeldioxydes für Nadelholzbäume müssen Glashütten, welche große Mengen Glaubersalz verschmelzen, zur Unschädlichmachung dieses Gases Vorkehrungen treffen. Am besten ist ein hoher Kamin (ca. 35 m), wodurch die Gase derartig hoch in die Luft zerstreut werden, daß sie infolge ihrer Verdünnung irgend welchen Schaden an land- und forstwirtschaftlichen Erzeugnissen nicht mehr anrichten können. Es sind auch schon Vorschläge gemacht worden, zur Absorption Kalkgitter, Ätzkalk oder Schwefelsäure zu verwenden.

Ist das Gemenge niedergeschmolzen, so wird der Hafen wiederum bis an den Rand mit Material aufgefüllt und diese Zugabe ein- oder zweimal wiederholt, bis der Hafen mit geschmolzenem Glase angefüllt ist, worauf dieses noch einer Läuterung unterworfen wird. Schwimmt auf dem Glase „Glasgalle", d. h. unzersetzte Salzmasse, was namentlich früher der Fall war, wo noch unreinere Rohmaterialien verwendet wurden und die Gemengebereitung und der Schmelzprozeß nicht richtig geleitet wurden, so wird diese entweder bei größerer Menge mit eisernen Löffeln abgeschöpft, oder durch Aufstreuen von Kohlenpulver bez. Verrühren mit einem Holzstabe abgebrannt (reduziert). Die Glasgalle besteht im wesentlichen aus unzersetztem Glaubersalz und ca. 20% Gips und rührt im allgemeinen davon her, daß dem Gemenge eine zur Reduktion des Glaubersalzes zu Natriumsulfit nicht hinreichende Menge Kohle zugesetzt wurde. Die Galle kann event. auch Chlornatrium, welches von dem schmelzenden Gemenge ebenfalls nur schwierig zersetzt wird, enthalten. Ein Teil der Galle kann, namentlich wenn die Temperatur während des Schmelzprozesses zu niedrig war, im Glase gelöst bleiben und verleiht dann demselben eine bläuliche Trübung oder sie scheidet sich in Form von Gallblasen und Flecken beim Erkalten im Glase aus und macht dadurch dasselbe unrein und weniger durchsichtig. Ist die Galle beseitigt, so folgt das „Polen", auch „Blasenlassen" genannt. Dieses geschieht in der Weise, daß ein Brocken Arsenik in das geschmolzene Glas

hineingeworfen oder daß eine Kartoffel oder ein feuchtes Holzstäbchen mittels einer eisernen Stange im Glase bis an den Boden des Hafens eingetaucht wird. Die aus diesen Stoffen in der Hitze sich bildenden Gasblasen verursachen eine innige Durchmischung des geschmolzenen Glases sowie ein Mitreißen kleiner Gasbläschen, welche sich allein nicht mehr an die Oberfläche emporarbeiten konnten. Oft werden schon dem Gemenge Läuterungsmittel zugesetzt, dazu gehören Salpeter, Arsenik, Antimonverbindungen und Salmiak oder es wird auch Luft oder Sauerstoff eingeleitet. In jüngster Zeit wird für diesen Zweck auch Natriumsilikofluorid angepriesen, welches gasförmiges Fluorsilicium entwickelt. Auf das Blasenlassen folgt das „Heißschüren", d. h. der Ofen wird auf diejenige Temperatur gebracht, bei welcher das Glas dünnflüssig wird und in dem Hafen in starke Wallung kommt. Ist das Glas vollkommen blank geworden, so wird durch das Kaltschüren der Ofen auf eine niedrigere Temperatur gebracht, damit das Glas die zum Ausarbeiten erforderliche Zähigkeit erlangt (Abstehenlassen des Glases). Der ganze Schmelzprozeß dauert 12—18 Stunden.

In Hafen oder Wannenöfen mit kontinuierlichem Betriebe herrscht die ganze Zeit die gleiche Temperatur. Die verschiedenen oben angeführten Prozesse finden indes auch hier statt, wenn auch in etwas anderer Anordnung, bedingt durch die Form des Schmelzgefäßes. In einem kontinuierlich arbeitenden Wannenofen wird das Gemenge auf der rückwärtigen Seite des Ofens eingetragen und schmilzt hier nieder. Das sich bildende Glas fließt langsam durch die Wanne, wird dabei der größten Hitze ausgesetzt und geläutert. Schließlich gelangt es vor die Arbeitsöffnung, wo es eine nochmalige Läuterung dadurch erfährt, daß es noch Chamotte-Ringe oder Schiffchen passieren muß, bis es genügend abgekühlt ist und verarbeitet werden kann. Die kontinuierlichen Hafen haben sich nur in wenigen Glashütten Eingang verschafft. Es läßt sich aber auch in Öfen mit gedeckten Häfen kontinuierlicher Betrieb einrichten, wenn in einem Teile der Häfen das Gemenge niedergeschmolzen, während gleichzeitig aus dem anderen Teile der Häfen das bereits fertig geschmolzene Glas ausgearbeitet wird. Der Ofen selbst wird hier ebenfalls konstant auf gleicher Temperatur gehalten, während höhere oder niedere Temperatur in den Schmelzgefäßen durch Verschließen oder Öffnen der röhrenförmigen Mündungen derselben erzielt wird.

Ist die Herstellung des Gemenges oder der Schmelzprozeß nicht richtig durchgeführt, so kann das Glas allerlei Fehler aufweisen, wie rauhe und wolkige Stellen, Streifen, Winden, Schlieren, Steine, Knoten, Blasen u. dgl. War das Gemenge nicht ordentlich gemischt oder nicht gut gesiebt, so daß noch gröbere Sandkörner darin enthalten waren, so können diese nicht vollkommen verglast werden; das Glas zeigt Steine. Diese können jedoch auch von Tonteilchen her-

rühren, welche in das Gemenge gelangt sind oder von der Hafenwand oder dem Gewölbe sich loslösten. War die Hitze zu gering, so kann sich während des Schmelzprozesses ein Bodensatz von Sandkörnern gebildet haben, welcher ebenfalls Veranlassung zur Bildung von Steinen geben kann, oder es können noch Gasblasen im Glase geblieben sein, das Glas ist unrein, gipsig. Bei mit Schwefelverbindungen gefärbten Gläsern können sich infolge verdampfenden Schwefels ebenfalls Gipsen (Bläschen) bilden, wenn die Hitze nachträglich gesteigert wird. Schlieren entstehen durch Abtropfen von stark tonerdehaltigem Glase, herrührend von der Einwirkung von verdampfenden oder verstaubenden Gemengebestandteilen auf das Ofengewölbe. Indem diese Tropfen schwerer schmelzbar, also schwerer verglasbar sind als das übrige Glas, hinterlassen sie beim allmählichen Abschmelzen Streifen von abweichender optischer Dichte im Glase und werden durch die Verschiedenheit ihrer Lichtbrechung dem Auge bemerkbar. Solche Streifen, auch Wellen, zuweilen ebenfalls Schlieren genannt, können auch entstehen, wenn die Glasmasse während des Schmelzprozesses nicht vollkommene Homogenität erlangt hat, d. h. wenn die Schmelze zu wenig durchgerührt wurde. Rauh- oder Krätzigwerden des Glases ist ein Zeichen beginnender Entglasung und kann infolge zu starken Abgehens der Ofenhitze eintreten.

8. Verarbeitung der Glasmasse.

Die Eigenschaft des Glases, nicht direkt aus dem flüssigen in den festen Zustand überzugehen, sondern hierbei erst eine zähflüssige plastische Masse zu bilden, ermöglicht eine mannigfache Bearbeitung und Formgebung des Glases im glühenden Zustande. Hauptsächlich kommen in Betracht das Blasen, Pressen, Gießen, Ziehen, Behandeln mit Scheren, Zangen und Pinzetten. Dem Blasen des Glases, der Hauptbearbeitungsart des zähflüssigen Glases seit etwa 3000 Jahren, ist vor ca. 200 Jahren in dem Gießen und in den letzten Dezennien durch das Pressen und Ziehen gewaltige Konkurrenz entstanden. Auf dem Wege des Blasens lassen sich die verschiedenartigst gestalteten Hohlkörper darstellen. Gegossen werden hauptsächlich Scheiben; gepreßt ebenfalls Scheiben und andere massive Gegenstände, wie Fliesen, Teller, Glassteine, ferner auch bestimmt geformte Hohlkörper, wie zylindrische Biergläser. Die Art und Weise der Herstellung der Gläser hat verschiedene Fabrikationszweige und somit in gewerblicher Hinsicht eine Einteilung der Glasfabrikation in Hohlglas-, Tafel-, Spiegel-, Preßglas, Röhrenfabrikation usw. ins Leben gerufen. Im folgenden soll auf die einzelnen Zweige näher eingegangen werden.

A. Hohlglasfabrikation.

Die Gestaltung der Hohlglaskörper erfolgt im allgemeinen durch Blasen, eine Arbeit, welche große Gewandtheit und Geschicklichkeit von seiten des Glasbläsers erfordert, zumal demselben nur einige wenige Hilfsmittel zu Gebote stehen. Das Hauptwerkzeug des Glasmachers ist ein Instrument, das wir sonst bei keinem Gewerbe antreffen, nämlich die „Pfeife", ein 1—1,7 m langes Metallrohr, welches vorne mit einem Mundstück und am anderen Ende mit einem Knopfe zum Aufnehmen des Glases versehen ist. Die obere Hälfte der Pfeife ist mit einem Mantel aus Holz als schlechtem Wärmeleiter umgeben. Der Glasbläser entnimmt aus dem Schmelzgefäße damit einen Glasklumpen und bläßt ihn zu einem Hohlkörper von beliebiger Gestalt auf, der in sehr verschiedener Weise noch weiter bearbeitet und umgestaltet werden kann. Er kann mit Eindrücken versehen, aufgeschnitten und ausgerandet, mit verschiedenen farbigen Glasfäden, Nuppen und Blättern, mit einem Fuß und Henkel versehen werden.

Je nach der Reinheit der angewandten Rohmaterialien und dem dadurch bedingten Aussehen des Glases wird unterschieden zwischen weißem, halbweißem und ordinärem (grünem) Glase. Für das billigste Glas, das **Flaschen- oder Buteillen-(Grün)-Glas,** werden die billigsten Rohmaterialien genommen. Namentlich wird der Zusatz der teuren Alkalien möglichst eingeschränkt bez. in Form von billigen bis zu 18% alkalihaltigen Eruptivgesteinen, wie Granit, Gneis, Feldspat, eingeführt. Ebenso dient Mergel als Ersatz für Kalkstein. Als Rohmaterialien kommen in Betracht: Quarz, eisenschüssiger Sand, Lehm, Mergel, Kalkstein, Flußspat, Glimmer, Trachyt, Pechstein, Obsidian, Phonolith, Granit, Gneis, Basalt, Lava, Hochofenschlacken, Sulfat, Rohsoda, Holzasche, Eisenoxyd und Braunstein. Indem durch verschiedene Rohmaterialien eine ziemliche große Menge Tonerde (12—18%) in das Glas gelangt, wird die Widerstandsfähigkeit der Gläser in physikalischer und chemischer Hinsicht erhöht, während ihr Eisengehalt die Schmelzpunkte erniedrigt. In ihrer Zusammensetzung weichen die Flaschengläser von der früher angegebenen Formel gut komponierter Gläser erheblich ab, herrührend von dem Tonerdegehalt. Sie gehen nämlich bei hohem Tonerde- und Alkaligehalt in dem Verhältnis der Flußmittel zu Kieselsäure auf die Stufe der Bisilikate zurück und es läßt sich nach Tscheuschner aus verschiedenen Analysen guter Flaschengläser das Molekularverhältnis:

Alkali	:	Kalk (Magnesia, Tonerde, Eisen- und Manganoxydul)	:	Kieselsäure
0,1—0,3	:	1	:	2,2—2,6

ableiten. Aus dieser Formel und den Analysen der Rohmaterialien, die verwendet werden sollen, läßt sich dann jeweils der Glassatz berechnen, der ein nicht zu schwer schmelzbares, an der Pfeife gut verarbeitungsfähiges und von den Säuren des Weines nicht angreifbares

Glas liefert. Von verschiedenen Flaschen wird außer der Widerstandsfähigkeit gegen Säuren auch gewisse Festigkeit verlangt. Champagner- und Mineralwasserflaschen müssen einen Druck von 5—20 Atmosphären aushalten können. Die Flaschengläser erfordern daher sehr sorgfältiges Durchschmelzen, damit die Glasmasse durch und durch homogen ist, ferner Vermeidung von Glasgalle, bei deren Anwesenheit im Glase lagernde Weine Schwefelwasserstoffgeruch annehmen können. Analysen guter Flaschen

Bewährte Grün-(Flaschen)-Gläser[1].

Herkunft:	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	K_2O	Na_2O	I : II : III $xR_2O : y(RO + R_2O_3) : zSiO_2$
on	62,21	1,16	5,50	22,03	—	—	1,91	5,69	0,23 : 1 : 2,85
ombray	61,35	3,07	4,60	22,88	—	—	2,04	2,80	0,11 : 1 : 2,02
nae	62,54	4,42	1,20	20,47	5,41	—	0,94	4,73	0,15 : 1 : 1,86
deaux	61,75	7,10	2,43	19,60	4,55	0,11	—	4,10	0,11 : 1 : 1,87
mpagne	61,90	4,44	1,66	17,95	6,38	—	1,13	6,16	0,18 : 1 : 1,94
tplaisir	66,04	2,65	2,50	22,88	—	—	2,82	2,83	0,12 : 1 : 2,35
bach	63,31	4,72	3,08	21,34	—	—	2,01	4,17	0,17 : 1 : 2,24
holbach	65,57	3,34	2,53	23,42	—	0,28	2,72	4,86	0,19 : 1 : 2,31
rlottenburg	64,42	5,00	2,45	17,21	1,33	0,32	00,4	6,82	0,25 : 1 : 2,39
ekwede	65,00	6,00	1,10	16,21	2,34	—	1,55	5,97	0,26 : 1 : 2,58
nburg	61,05	7,01	1,70	16,00	1,32	—	—	9,12	0,33 : 1 : 2,63
sden	63,98	8,90	2,15	17,46	—	—	7,30 (K₂O + Na₂O)		0,23 : 1 : 2,49
resheim	64,06	12,00	1,42	14,50	—	—	7,88 (K₂O + Na₂O)		0,29 : 1 : 2,68
ges	60,20	14,92	2,09	12,20	—	1,27	9,13 (K₂O + Na₂O)		0,33 : 1 : 2,45

Infolge des Eisen- und Schwefelgehaltes der Rohmaterialien sind die billigen Flaschengläser gelblichgrün oder braun gefärbt. Bei Verwendung von Schlacken, welche bei der Verhüttung von kobalt- und nickelhaltigen Erzen gewonnen werden, erhält man blaugrüne Gläser. Dieser Kobaltsand genießt vor dem reinen Oxyd den Vorzug, das Kobalt bereits in feinster Verteilung zu enthalten. Die Verwendung eines als Nebenprodukt bei der Fabrikation von Chromaten sich ergebendes billiges Sulfat, welches neben 96% Natriumsulfat etwas über 1% dichromsaures Natrium enthält, verleiht dem Glase eine feurig gelbgrüne Farbe. Durch Zusatz von Braunstein zu den eisenhaltigen Rohmaterialien erhält man goldgelbe, braune oder schwarze Gläser. Von anderen Färbemitteln ist bei den Farbgläsern die Rede.

Für größere Betriebe ist die einräumige kontinuierliche Wanne die vorteilhafteste; ist dagegen öfters die Farbe zu wechseln, so ist die zwei- oder drei- oder mehrräumige Wanne vorzuziehen (Abb. 8 u. 9 S. 43). Hafenöfen werden in der Grünglasfabrikation nur mehr äußerst selten verwendet.

1) Tscheuschner, Glasindustrie, S. 19 (1909).

Die Herstellung der Flaschen erfolgte früher lediglich durch Handarbeit, heutzutage aber ausschließlich unter Zuhilfenahme verschiedenartiger Eisenformen. Neben diesen Eisenformen werden auch solche von Messing benutzt; dieselben sind zwar teurer, leiden aber weniger am Roste, halten daher länger und liefern glattere Fläche. Abb. 10 zeigt die Entstehung einer Flasche. Der Glasmacher nimmt mit der Pfeife einen Posten Glas auf, läßt dieses etwas abkühlen und sammelt sich durch nochmaliges Eintauchen derselben an der Pfeife die nötige Glasmenge, „das Kölbchen" (a). Dieses Kölbchen wird nun auf einer

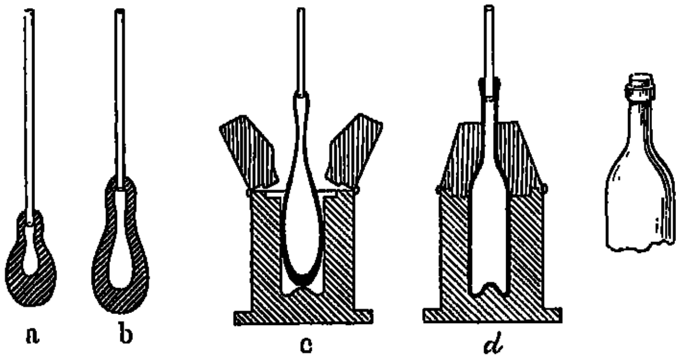


Abb. 10
Das Entstehen einer Flasche.

Platte oder in einem mit einer Vertiefung versehenen Holzklotz unter Einblasen gedreht und so das Glas gleichmäßig verteilt. Mit einer Eisengabel wird das Glas etwas von der Pfeife abgestreift und der Hals etwas verengt. Durch Senken und Einblasen erhält man dann daraus einen birnförmigen Hohlkörper b. Dieser wird sodann unter Drehen in die geteilte zusammenklappbare Metallform c eingeschoben und hier zur fertigen Flasche aufgeblasen (d). Die Form wird geöffnet, die Flasche hierauf mit einer entsprechend geformten Zange gefaßt und durch einen Wassertropfen von der Pfeife abgesprengt. Um den im Ofen wieder angewärmten und verschmolzenen Flaschenhals wird nun zur Bildung eines Wulstes ein Glasfaden herumgelegt und mit der Formzange angedrückt. Dadurch wird dem Halse mehr Festigkeit verliehen und Verschlußteile lassen sich daran besser befestigen. Die Bildung des Wulstes und die gleichmäßige Ausweitung der Flaschenmündung, welche namentlich bei Champagnerflaschen wichtig ist, wo nach dem Durchschneiden der Drahtschlinge und des Bindfadens der Pfropfen selbsttätig herausspringen soll, geschieht vorteilhaft mittels eigener Scheren, der Formscheren, welche einen durch eine Schraube verstellbaren Dorn tragen, der in

den Flaschenhals eingeführt wird, während zwei an federnden Eisenstangen befestigte entsprechend geformte Backen den Wulst formen. Die Flaschen werden nach ihrer Fertigstellung mit einer eisernen Gabel in den Kühlofen gebracht, worin sie langsam von 500—700° C. auf gewöhnliche Temperatur sich abkühlen.

Ein Meister kann an einer Werkstelle mit einem Gehilfen in 8h 500—550 Stück Flaschen herstellen, was einer Glasaufnahme von 350 kg entspricht. In Gerresheim bei Düsseldorf befindet sich die größte Flaschenglaswanne mit 42 Arbeitsplätzen, welche im Tage 39000 Flaschen liefert.

Kühlprozeß. Bekanntlich müssen die Glasgegenstände, nachdem ihnen im zähflüssigen Zustande die Form erteilt worden ist, sehr langsam gekühlt werden, um die beim Erkalten eintretenden Spannungsunterschiede ihrer einzelnen Schichten allmählich ausgleichen zu lassen, da sie sonst bei Stoß, Temperaturwechsel u. dgl. zerspringen würden. Der Kühlprozeß wird in eigenen Öfen vorgenommen. Man unterscheidet zwei Arten von Kühlöfen, nämlich solche mit intermittierendem Betrieb und solche für kontinuierlichen Betrieb. Die ersten werden, bevor die Gläser in sie eingelegt werden, auf eine Temperatur gebracht, welche sich so weit als möglich dem Erstarrungspunkte des Glases nähert. Ist der Ofen mit dem Glas gefüllt, so läßt man ihn sich abkühlen, wobei die Gläser spannungsfrei erhalten werden. Die zweite Art besteht aus einem langgestreckten Kanal, dessen eines Ende die Temperatur des gewöhnlichen Kühlofens hat, während seine Wärme bis zum anderen Ende allmählich abnimmt. Die Gläser werden nun an dem heißen Ende eingeführt und mittels geeigneter Vorrichtung, z. B. mit Wagen oder in sehr einfacher Weise mit automatisch sich bewegendem Blech ohne Ende allmählich nach dem kalten Ende des Ofens zu fortbewegt, wo sie nun direkt entnommen werden können. Da das Kühlen um so schwieriger ist und um so mehr Sorgfalt verlangt, je größer die Stücke sind und je dickere Wände sie haben, so wurde mit gutem Erfolge das Kühlen solcher Stücke in einem Ofen, der teilweise evakuiert wurde, versucht.

Flaschenblasmaschine. Seit langer Zeit hat man sich bemüht, das schwierige, anstrengende Aufblasen des Glases statt durch die Lunge des Glasmachers durch mechanische Kraft besorgen zu lassen. Größere Säureballons werden in der Weise angefertigt, daß durch die Pfeife in das Innere des Glases Wasser eingeblasen und hierauf die Pfeifenmündung geschlossen wird. Das Wasser verdampft, dehnt sich aus und treibt den Glasklumpen zum Ballon auf. Nach einem anderen Verfahren wird komprimierte Luft durch einen Kautschukschlauch, der mit entsprechendem Ventil versehen ist, in die Pfeife eingeleitet.

Bei der Severinschen Flaschenblasmaschine formt der Glasbläser das zu verarbeitende Glasstück an der Pfeife ein

wenig vor, worauf es in eine Maschine eingeführt wird, welche das weitere Aufblasen und die endgültige Formgebung besorgt.

Während hier der Arbeiter nur teilweise durch die Maschine ersetzt wird, ging das Bestreben von Ashley und Hilde noch weiter. Sie wollten nicht nur den Glasmacher von der anstrengenden Arbeit des Blasens entlasten, sondern die Herstellung der Flasche auf rein mechanischem Wege erreichen. Das Prinzip dieses, durch seine Arbeitsweise als dasjenige der Glas-Gieß- und Blasemaschine gekennzeichneten Systems ist folgendes. In einem mit Kopfform versehenen, mit seinem offenen Boden nach oben gerichteten Meßtrichter wird die plastische Masse mit Hilfe einer Eisenstange oder eines Löffels eingegeben und durch einen von unten her in die Kopfform eintretenden Dorn Kopf und Hals der Flasche geformt. Hierauf wird der Apparat um 180° gedreht, so daß das in der Kopfform befindliche Kölbchen nunmehr nach unten durchhängt. Durch die zentrale Bohrung des Dornes wird nun Preßluft eingeleitet und die Vorform durch die eigentliche Flaschenform ersetzt, in welcher das Kölbchen zur Flasche aufgeblasen wird. Die Leistungsfähigkeit dieser Maschine kommt der eines Glasmachers ungefähr gleich.

Noch eine große Zahl von Glastechnikern hat sich mit der automatischen Herstellung von Flaschen und anderen Gläsern befaßt und verschiedene Mittel und Wege sind versucht worden, bis vor kurzem eine Maschine entstanden ist, welche tatsächlich imstande zu sein scheint, den an sie gestellten Anforderungen voll und ganz zu genügen, nämlich die Glas-Saug- und Blasemaschine von Owens (D. R. P. Nr. 161 344 und 165 832 usw.). Die vollkommen automatische Flaschenherstellung mit dieser Maschine beruht auf folgendem Prinzip (Abb. 11):

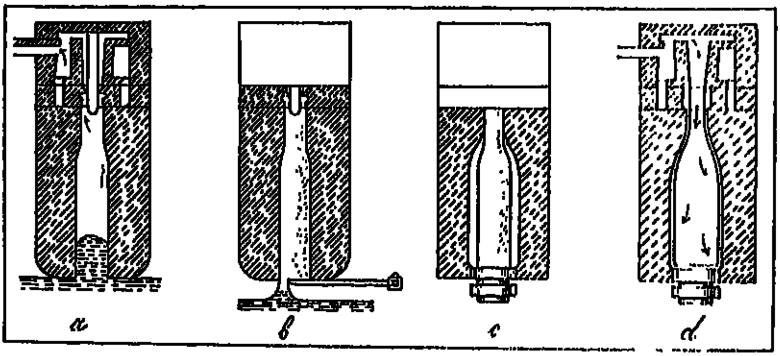


Abb. 11

Automatische Flaschenfabrikation. — In a wird Glas in die Saug- und Kopfform eingesaugt; in b wird das Glas am unterem Ende der Form abgeschnitten; in c hat sich die eigentliche Flaschenform um den Glaskern gelegt; in d wird dieser durch Preßluft zur Flasche aufgeblasen.

Die Saugform a wird mit ihrem unteren offenen Ende in das geschmolzene Glas eingetaucht, die Luft aus derselben herausgesaugt, so daß sich die Saug- und zum Teil auch die Kopfform mit Glas anfüllt (b). Hierauf wird der gebildete Glaskern von der zweiteiligen Hauptform (c) erfaßt und Preßluft in das Innere des Glaskernes eingeleitet, worauf das Glas zur Flasche (d) aufgeblasen wird. Die Ausführungsart ist kurz geschildert folgende: Aus der Schmelzwanne fließt das Glas durch einen Überlauf in eine dem Ofen vorgelegte und von ihm aus beheizte Kammer, deren Boden zu einer Drehwanne umgebaut ist, welche teilweise über die Stirnwand der Kammer hervorragt. In dem Momente, in dem die Saugform behufs Glasentnahme in die Drehwanne eintaucht, wird diese durch eine Sperrvorrichtung in Ruhe gehalten. Dadurch, daß die Drehwanne nach dem Ausheben des Glases wieder rotiert, findet die nächste Glasentnahme an einer anderen Stelle statt und die durch das Schöpfen narbig gewordene und erkaltete Partie der Schmelze wird in der heißen Kammer wieder genügend erwärmt. Die Maschine selbst besteht aus einer vertikalen Welle, an welcher seitlich sechs nach aufwärts und abwärts verschiebbare Arme (Rahmen) angebracht sind. An jedem Rahmen ist je eine Saug- und Kopfform und eine Fertigform befestigt. Die Maschine ruht auf einem Wagen und kann so vor den Ofen gefahren werden. Das Rahmengestell wird in rotierende Bewegung versetzt und die Saug- und Kopfform eines Armes senkt sich soweit herab, daß sie mit ihrer Bodenöffnung in die Schmelze eintaucht. Das Glas wird in die Saug- und das untere Ende der Kopfform eingesaugt, wobei ein von oben in die letztere eingeführter Dorn Kopf und Halsöffnung der Flasche gestaltet. Ein flaches Messer schneidet dann am unteren Ende den Glasstrang ab, während gleichzeitig der Dorn aus der Kopfform sich zurückzieht und letztere mit der Druckluftleitung verbunden wird. Die Saugform klappt auseinander und an ihre Stelle tritt die Fertigform, worin das Glas nach Öffnung des Blaseventils durch Druckluft zur Flasche aufgetrieben wird. Hierauf klappen Kopf- und Fertigform auseinander, die fertige Flasche steht auf dem Boden der Fertigform, welcher umklappt und die Flasche ablegt. In dieser Zeit hat das Rahmengestell der Maschine eine vollständige Umdrehung gemacht, so daß die Saugform jetzt wieder Glas entnehmen kann, während sich in den fünf anderen Rahmen dieselben Vorgänge nacheinander abgespielt haben.

Die Owenspatente sind im Jahre 1908 um 12 Millionen Mark in den Besitz des europäischen Verbandes der Flaschenglasfabriken übergegangen. Dieser Verband umfaßt eine jährliche Produktion von $1^1/_2$ Milliarden Flaschen, wovon auf Deutschland $^1/_2$ Milliarde trifft. Die Owens'sche Maschine erfordert zur Bedienung nur einen Mann und leistet die Arbeit von 30 Glasbläsern. In jeder Minute werden 20 Viertelliterflaschen hergestellt, also an jedem Tage mehr als 25 000.

Das **halbweiße und weiße Hohlglas**, welches zum Unterschiede von dem vorher beschriebenen Flaschenglase einen weit geringeren Grad der Färbung aufweist, erfordert bedeutend reinere Rohmaterialien. Verwendung finden: Sand, Quarz, Borax, Mennige, Kalkspat, Kreide, Marmor, Zinkoxyd, Pottasche, Soda und Sulfat. Für Weißglas werden die reinsten, möglichst eisenfreien Rohmaterialien genommen. Außerdem werden hier noch zur Beseitigung des jedem Glase anhaftenden gelbgrünen Stiches (der Naturfarbe des Glases) Entfärbungsmittel, also Braunstein, Nickeloxyd u. dgl. zugesetzt. Wird Glaubersalz für bessere Gläser, welche Zusatz von Entfärbungsmitteln erfordern, ver-

wendet, so ist zu berücksichtigen, daß der Braunstein während des Schmelzprozesses erst zugesetzt werden darf, wenn die Kohle sich mit dem Glaubersalz umgesetzt hat, da andernfalls das Manganoxyd durch Reduktion zu Oxydul seine Wirkung als Entfärbungsmittel verlieren würde. Während die Gläser früherer Zeit namentlich in Deutschland hauptsächlich Kaligläser waren, herrührend von der Verwendung der Holzasche als Schmelzmaterial, begegnet man seit Entdeckung der Leblanc-Soda mehr Natrongläsern. Nur wenn es sich um möglichst farblose Gläser handelt, wird wegen des schwach bläulichen Scheines der Natrongläser Pottasche verwendet, so im böhmischen Kristall (einem Kalikalkglas, zum Unterschiede von dem englischen Bleikristall).

Die Glassätze für weißes und halbweißes Glas weisen je nach Verwendungszwecken und Qualität desselben große Mannigfaltigkeit auf. Es ist dieses leicht erklärlich, wenn man die vielen Gruppen von Gläsern, welche hierher gehören, bedenkt, so: Trinkgläser, Schalen, Teller, Bowlen, Tassen, Beleuchtungsartikel, Apothekengläser, chemische Geräte, Uhrgläser usw. Im allgemeinen lassen sich diese Sätze leicht nach der auf Seite 10 u. 12 angegebenen Formel berechnen.

Das böhmische Kristallglas wird wegen seiner schweren Schmelzbarkeit für Anfertigung von Verbrennungsröhren zur Elementaranalyse organischer Körper verwendet. Weiter ist Kalikalkglas bekannt als Kronglas zur Achromatisierung der Flintgläser. Wegen seines hohen Glanzes, seiner Schönheit und Farblosigkeit ist der böhmische Kristall besonders beliebt als Schliffglas. Zwecks leichteren Schmelzens wird oft ein Teil der Pottasche durch Soda ersetzt.

Gewöhnliche weiße Gläser werden mit Soda geschmolzen, halbweißes Glas, z. B. Medizingläser, Sodawasserflaschen u. dgl. dagegen fast ausschließlich mit dem billigen Glaubersalz.

Ein Glas, das namentlich für feinere Gebrauchs- und Schmuckzwecke dient, ist der Bleikristall, ein Glas, in dem Kalk ganz oder teilweise (Halbkristall) durch Bleioxyd ersetzt wird. Es unterscheidet sich vom Kalkglase durch leichtere Schmelzbarkeit und geringere Härte, größeres spezifisches Gewicht, höheren Glanz, stärkeres Lichtbrechungsvermögen und schöneren Klang. Im Gegensatz zum böhmischen Kristall besitzt es, ohne gefärbt zu sein, Farbenspiel. Da während des Schmelzprozesses das Bleioxyd leicht zu Blei reduziert und dadurch das Glas rauchig getrübt wird, schmilzt man es gewöhnlich in gedeckten Häfen, namentlich bei direkter Feuerung. Ein viel angewandter Gemengesatz für Bleikristall ist folgender: 3 Sand, 2 Mennige, 1 Pottasche. Der Halbkristall, ein Glas, in dem das Bleioxyd teilweise durch Kalk oder Baryt ersetzt ist, weist Eigenschaften auf, die in der Mitte zwischen Kalk- und Bleiglas stehen.

Die Ausarbeitung des Weißhohlglases erfolgt entweder durch reine Formbläserei, wie sie bei der Flaschenfabrikation beschrieben

ist, wobei also das Glas in die Form eingeblasen und hierauf nach Berühren mit einem kalten Eisen durch einen kurzen Schlag von der Pfeife losgelöst wird. Das Absprengen der Kappe der Gläser, d. h. der überschüssigen Glaspartien, durch welche der herzustellende Glasgegenstand mit der Pfeife verbunden war, geschieht entweder durch Auflegen eines glühend gebogenen Eisenstabes und darauffolgendes Befeuchten des Glases an dieser Stelle oder durch Abschleifen und nachträgliches Polieren oder Verschmelzen der rauhen Ränder am Ofen. In den letzten Jahren haben sich auch hier Maschinen Eingang verschafft, welche das Absprengen und Verschmelzen automatisch besorgen.

Die Gläser für chemische Zwecke erfordern bei der Formgebung große Sorgfalt. Sie müssen namentlich vollkommen gleichmäßige Wandstärke haben, weil sie sonst bei ungleicher Erwärmung leicht springen würden. Soll ein Becherglas (Abb. 12) her-

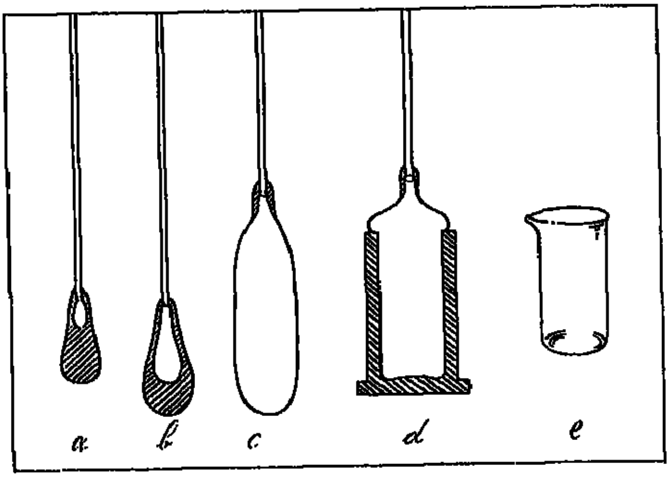


Abb. 12
Das Entstehen eines Becherglases.

gestellt werden, so bildet der Glasbläser aus dem an der Pfeife aufgenommenen Glaskölbel a einen Schlauch b, bläst diesen zum Darm c auf, dem in der Form d die gewünschte Gestalt gegeben wird. Nach dem Absprengen von der Pfeife wird das Glas gekühlt, hierauf die Kappe von dem eigentlichen Becher getrennt, der Rand verschmolzen und mit einem Eisen entsprechend ausgebogen.

Das Glas kann aber auch ohne Zuhilfenahme von Formen durch die sogenannte Stuhlarbeit ausgearbeitet werden, wobei der Glasmacher auf einem Stuhle mit eiserner Lehne sitzend das vom Gehilfen an der Pfeife gereichte Glas lediglich aus freier Hand mit

Hilfe von Zange, Schere und Pinzette, aber ohne Form fertig macht. Oft werden indes beide Methoden, also die reine Formbläserei und die reine Stuhlarbeit, gemischt angewandt. Welche kunstvollen Arbeiten aber gerade durch das freihändige Arbeiten hergestellt werden können, davon zeugen die venezianischen Gläser. Das Wesentliche daran ist die leichte, schöne, elegante Form, welche nur erzielt werden kann mit einem duktilen, zieh- und dehnbaren Material, das sich leicht der bildenden Hand fügt.

Für Massenartikel wird die Form aus Eisen angefertigt. Die Holzformen haben diesen gegenüber den Nachteil, daß sie bald ausbrennen, das Glas erhält aber in ihnen einen schöneren Glanz. Weiter werden Formen aus künstlich hergestellter Masse verwendet, so aus Holzkohlenpulver und Teer, oder aus einem Gemenge von Graphit, Koks, Ton, gebrannter Magnesia, Zement und Asbest.

Bei der Weißglasfabrikation begegnen wir wie bei der Flaschenfabrikation ebenfalls einer Reihe von Versuchen, die Arbeit des Glasbläsers ganz oder teilweise durch die Maschine zu ersetzen. Abweichend von der Owens'schen Glas-Saug- und Blasemaschine ist ein P. Th. Sievert (Dresden) geschütztes Verfahren (D. R. P. Nr. 109 363) zur Herstellung von Hohlglaskörpern aller Art, namentlich Kesseln, Reservoirs, Klosets, Akkumulatorenkästen, Schalen, Kugeln, großen Ballons, Zylindern, Bechern, Flaschen, Glocken, Glaswalzen usw. Die Glasmasse wird auf eine der größten Öffnung des betreffenden Gefäßes entsprechenden Platte, welche mit zahlreichen Löchern oder Schlitzen durchbrochen ist, aufgegossen. Ein aufgelegter Ring und eine über die Ränder gestülpte Form begrenzt die seitliche Ausdehnung und besorgt das Festhalten der Glasränder. Die Platte wird nun um eine wagrechte Achse um 180° gedreht, worauf man durch die Öffnungen der Grundplatte Preßluft oder Wasserdampf eintreten läßt. Die Glasmasse dehnt sich nach unten aus und bildet eine Glocke oder sie schmiegt sich an die Wandungen der aufgestülpten Form an, so den gewünschten Hohlkörper liefernd.

Kleinere Hohlgefäße, wie Bierseidel, stellt Sievert her durch Aufgießen der Glasmasse auf eine nasse Asbestplatte, auf welche er eine eiserne Form legt. Der entwickelte Wasserdampf bläst das Glas auf und preßt es in die Form.

B. Tafel-, Scheiben- und Fensterglas.

In Privatgebäuden fand man, obwohl bereits im Altertum vereinzelt Glas zum Verschluß der Lichteinlässe verwendet wurde, doch noch am Ende des 12. Jahrhunderts nur selten Glasfenster. Die Öffnungen wurden damals mit eingefettetem Papier, mit Scheiben von Frauenеis oder durch Flecht- und Gitterwerk und Läden verschlossen. In den Wohnungen der armen Leute fanden sich diese Surrogate des Glases noch am Ende des 18. Jahrhunderts.

Das Fensterglas ist ein Natronkalkglas. Wie beim Hohlglas unterscheidet man hier zwischen (grünem) ordinärem, halbweißem und weißem Tafelglas. Dementsprechend werden auch größere oder geringere Ansprüche an die verwendeten Rohmaterialien gestellt. Natron wird dem Gemenge fast ausschließlich als Sulfat zugesetzt. Je nach der Art der Herstellung des Tafelglases unterscheidet man Mondglas, Walzen- und Zylinderglas und gezogenes Tafelglas.

Bei der heute fast gänzlich verschwundenen Mondglasfabrikation nimmt der Glasbläser 4—9 kg Glas an der Pfeife auf, marbelt es unter beständigem Einblasen und bläst es zu einer großen Kugel auf. Diese wird nun in einem Trommelofen gut angewärmt und dabei möglichst rasch gedreht, wobei sie sich infolge der Zentrifugalkraft abflacht. Unterdessen nimmt der Gehilfe mit einer eisernen Stange, dem Hefteisen, etwas Glas auf und haftet es an die dem Pfeifenende gegenüberliegende Stelle des Arbeitsstückes, so daß dieses einerseits an der Pfeife, andererseits an dem Eisenstabe haftet. Jetzt wird die Pfeife losgelöst und die Kugel am Ofen stark angewärmt. Die durch das Absprengen der Pfeife entstandene Öffnung wird mit der Zange etwas erweitert und hierauf das Hefteisen in rasche Umdrehung versetzt. Infolge der Zentrifugalkraft suchen sich alle Glasteilchen vom Drehpunkte weg zu entfernen und es bildet sich eine durchsichtige, kreisformige, vollkommen ebene Scheibe, etwas verdickt an der Stelle, wo das Glas am Eisen haftete. Um diese verdickte Stelle herum, welche Ochsenauge genannt wird, wird die Scheibe von 1,5 m Durchmesser mit dem Diamanten in zwei halbmondförmige Teile zerschnitten. Das auf diese Weise abfallende Ochsenauge verwendete man früher zu Butzenscheiben für Fensterverglasung. Die Technik der Mondglasfabrikation wird heute nur mehr angewendet, wenn ganz dünnwandige Scheiben, wie sie eben nur auf diesem Wege erhalten werden können, verlangt werden, wie z. B. Deckgläser für mikroskopische Präparate.

Während die Mondglasfabrikation in dem Ausschleudern der weichen Glasmasse zu einer Scheibe beruht, wird beim gebräuchlichsten Verfahren der Tafelglasherstellung zuerst ein zylinderförmiger Körper aufgeblasen, die beiden Enden desselben entfernt, der Zylinder der Länge nach aufgeschnitten, hierauf bis zum Erweichen erwärmt und zu einer Tafel ausgebreitet. Der Glasmacher sammelt zu diesem Zwecke an der Pfeife durch wiederholtes Abkühlen und Eintauchen des Kölbchens die nötige Menge Glas, bläst es zunächst zu einer dickwandigen Kugel *a* (Abb. 13) auf und gibt ihm durch Schwenken und Marbeln birnförmige Gestalt *b* und *c*. Hierauf hält er die Pfeife senkrecht in die Höhe und bläst kräftig ein. Der Glasposten plattet sich dabei infolge seines Gewichtes ab und nimmt bei raschem Senken der Pfeife die Gestalt *d* an. Nun schwingt der Glasmacher die Pfeife mit dem daranhaftenden Arbeitsstück in der 2—3 m tiefen Schwenkgrube pendelartig hin und her und bläst gleichzeitig kräftig Luft ein, wobei sich eine längliche Walze e und f bildet. Diese wird unten geöffnet und in wagrechter Stellung schnell rotiert, so daß sich infolge der Zentrifugalkraft die Öffnung bis zum gleichen Durchmesser des

Zylinders erweitert. Die Pfeife wird dann vom Glase getrennt. Das Absprengen der Walze geschieht in der Weise, daß man an der Stelle, an der die Trennung stattfinden soll, ein rotglühendes Eisen anlegt und hernach diese Stelle mit dem nassen Finger berührt (g). Die Walze

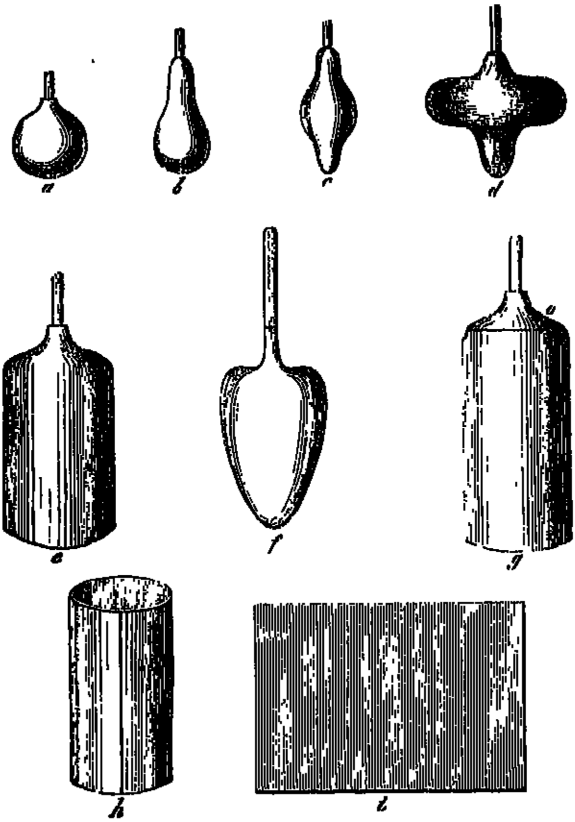


Abb. 13
Herstellung von Tafelglas durch Strecken (Ausbreiten) von aufgeblasenen und seitlich aufgeschnittenen Glaswalzen.

wird hierauf seitlich mit dem Diamanten aufgeschnitten *h*. Um nun aus dem Zylinder eine Platte zu erhalten, wird diese in den Streckofen gebracht. In dem Vorwärmeraum wird die Walze langsam auf höhere Temperatur gebracht und dann im Streckraum bis zum Erweichen erhitzt, wobei sie sich auf einer glatt abgeschliffenen Chamotteplatte auseinander legt. Mit einem Eisenstabe hilft der Strecker etwas nach, daß sie sich schön ausbreitet, und bügelt die auf diese Weise erhaltene Tafel mit einem weichen Holze eben. Die

'afel *i* wird nun in den Kühlkanal, in welchem die Temperatur gegen as hintere Ende zu abnimmt, geschoben und mittels' mechanischer 'orrichtungen langsam durch denselben gezogen. Statt der Streck-platten aus Chamotte werden vorteilhaft auch solche aus Speckstein erwendet, da sich dieser äußerst leicht verarbeiten, sehr schön olieren läßt und auch feuerfest ist. Zusatz von Graphit zu Streck-teinmasse verleiht demselben größere Feuerfestigkeit und glattere Oberfläche.

Die Walzen werden in verschiedener Größe hergestellt und dem-gemäß sind auch die Dimensionen der erhaltenen Glastafeln ver-chieden. Nach dem Verfahren der deutsch-böhmischen Tafelglasarbeit erhält man verhältnismäßig kurze, aber weite Walzen, deren Länge die Breite der herzustellenden Tafel liefert, während die Länge der Glastafeln dem Umfang der Walze entspricht. Gewöhnlich werden Walzen gefertigt mit 33 cm Durchmesser, woraus lann Glastafeln mit 1,15 m Länge erhalten werden. Die rheinische Tafelglasarbeit erzeugt verhältnismäßig enge, dagegen 2 m, ausnahmsweise sogar 3 m lange Walzen. Hier entspricht der Länge ler Walze auch die Länge der fertigen Tafel. Die rheinische Methode st zwar bedeutend schwieriger, liefert aber größere Tafeln, weshalb sie die böhmische mehr und mehr verdrängt. Es dürften indes auch lie Tage der rheinischen Tafelglasarbeit bald gezählt sein, über kurz oder lang werden sie der mechanischen Tafelglasarbeit weichen müssen.

Von dem Verfahren, Tafelglas auf mechanischem Wege herzustellen, seien hier drei erwähnt:

a) Das von Sievert für diese Zwecke umgearbeitete Blasever-fahren gestattet es mit Preßluft große Walzen aufzublasen, welche dann wie die vom Glasbläser hergestellten Walzen weiter bearbeitet werden. Die zur Anfertigung einer Walze nötige Menge Glas wird in eine auf einem fahrbaren Gestell (Abbildung 14) ruhende Eisenform eingegossen und dieselbe dann unter die an einem starken Eisenrohre befestigte Blaseplatte gefahren. Diese wird herabgelassen und an ihrem Rande mittels eines Eisenringes die Glasmasse befestigt. Wenn Glas und Blaseplatte gleiche Temperatur angenommen haben, wird die Eisenform weggefahren und die Blaseplatte zum Anwärmen in die im Hüttenflur befindliche Feuergrube versenkt. Wird die Blaseplatte wieder in die Höhe gezogen, so hängt die Glasschwarte etwas nach unten durch (14a). Durch Öffnungen der Blaseplatte wird nun, wäh-rend sie sich in rotierender Bewegung befindet, Preßluft eingeleitet, so daß das Glas zu einer Walze aufgeblasen wird (14b). Auf diese Weise können Walzen von 1,25 m Durchmesser und 3,5 m Länge er-halten werden. Die Maschine liefert 6 Walzen in der Stunde oder rund 75 qm Glas.

b) Das Lubborsche, vom Window Glass Trust ausgebeutete Walzenaushebeverfahren liefert Walzen von 30 cm Durch-

messer und $2^1/_2$—6 m Länge. Das Ausheben geschieht folgendermaßen. Ein angewärmtes ringförmiges Fangstück, welches dem unteren erweiterten Ende einer Glasmacherpfeife nicht unähnlich ist,

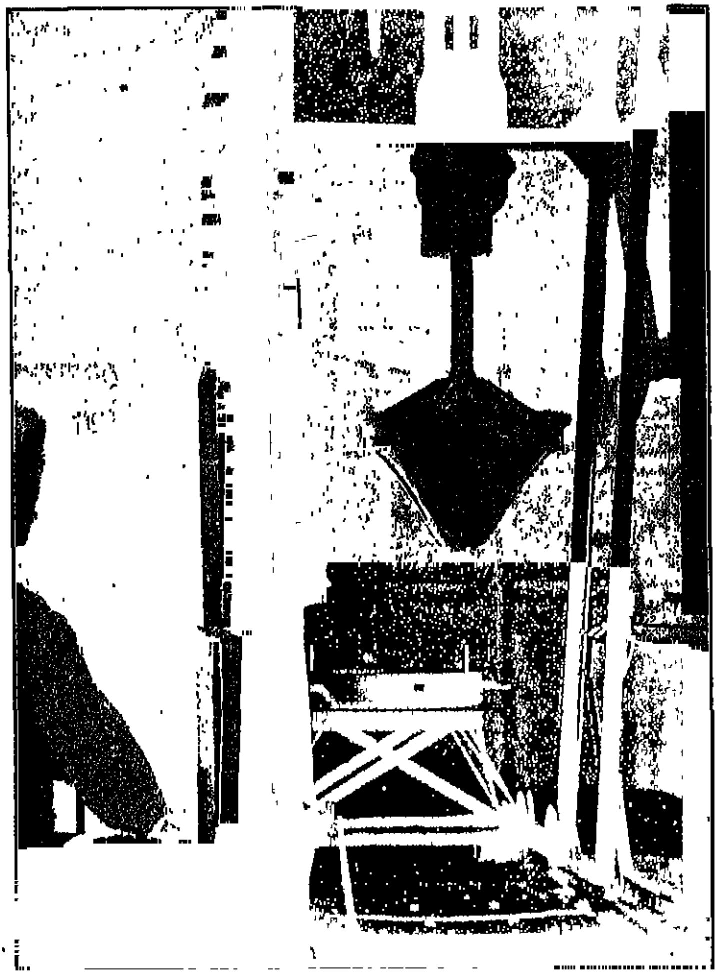


Abb. 14a

wird in die in einen Behälter mittels Kellen eingegossene Glasmasse eingetaucht und hierauf unter gleichzeitigem Einblasen von Luft in die Höhe gezogen. Man erhält so eine Walze, welche unten mit einer Schere von der geschmolzenen Glasmasse und oben von der Pfeife

getrennt und sonst in der üblichen Weise weiter behandelt, also aufgeschnitten und gestreckt wird.

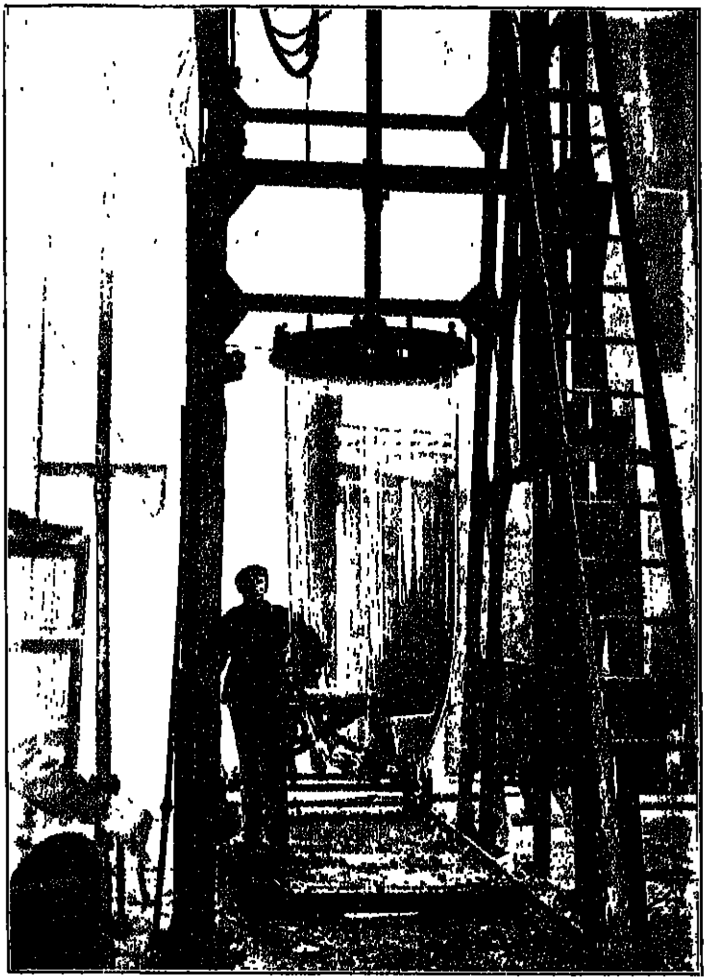


Abb. 14b

Sievertsches Walzenblaseverfahren für die Tafelglasfabrikation. (Nach „Sprechsaal" Zeitschrift für die keram. Glas- und verwandten Industrie, Coburg). — Die Walzen werden durch Preßluft aufgeblasen.

Die Erfindung der mechanischen Walzenfabrikation, welche viel größere Walzen liefert und daher größere Schwierigkeiten beim Strecken bietet, führte auch zu Abänderung der alten

Streckenmethoden und Strecköfen. E. J. Hurrle streckt die Walzen dadurch, daß sie längst einer Schnittkante in eine geeignete Klemmvorrichtung eingespannt und in solcher Lage im Streckofen wagerecht aufgehängt werden. Beim Erweichen rollt sich die Walze ab und hängt sich zu einer geraden ebenen Tafel aus, welche mit einem Streckeisen nicht in Berührung zu kommen braucht, also keine Streckkritzer aufweist und auf beiden Seiten die Feuerpolitur behält.

P. Th. Sievert streckt die nach seinem Verfahren hergestellten Walzen in sehr eigenartiger Weise. Die zu streckende Glaswalze, oben und unten offen, an der Seite aber nicht aufgeschlitzt, wird in horizontaler Lage auf die Arme einer Maschine gestreckt. Im Ofen wird die Walze erweicht und hierauf die beiden Streckarme der Maschine durch passende Vorrichtung allmählich auseinandergerückt, so daß die Glaswalze in einen Körper übergeht, welcher zwei ebene Flächen aufweist, die durch schmale runde Kantenstücke verbunden sind. Der gekühlte Glaskörper wird durch Zerschneiden in zwei Tafeln und in die abfallenden Randkanten zerlegt. Auch diese Tafeln behalten ihre Feuerpolitur und sind den Gefahren des Zerkratztwerdens nicht ausgesetzt. Daß jede Walze nicht in eine, sondern in zwei Tafeln zerlegt wird, ist bei ihrer bedeutenden Größe kein Nachteil.

c) Eine dritte Methode der mechanischen Tafelglasfabrikation, nämlich das Fourcault'sche Plattenziehverfahren beruht auf einem anderen Prinzip. Es wird nicht erst eine Walze aufgeblasen, welche hernach zur Tafel gestreckt werden muß, sondern es wird aus geschmolzenem Glase eine Tafel gezogen. Die Fourcaultsche Maschine entnimmt das unter Druck stehende geschmolzene Glas einem Schwimmer (Abb. 15), welcher mit einem langen engen Schlitze versehen ist. Dieser Schwimmer wird in das in einem Vorherde einer kontinuierlichen Glasschmelzwanne befindliche geschmolzene Glas bis zu einer bestimmten Tiefe eingetaucht und in dieser Lage befestigt. In diesen Schlitz, aus welchem das Glas je nach der Tiefe des Eintauchens mehr oder weniger stark hervorquillt, wird ein an einer Kette hängendes Fangstück, eine Eisenschiene oder eine Drahtglastafel eingetaucht, bis das geschmolzene Glas daran haften bleibt. Dieses Fangstück wird nun langsam in die Höhe gezogen, dabei wird das Glas nachgezogen und es bildet sich ein Glasband (g) entsprechend der Breite des Schlitzes. Das Glasband erstarrt, wird in einer Höhe von 1 m über der Oberfläche des Glases von Asbestrollen (a) erfaßt und von diesen in einen Kühlschacht k hinaufgezogen, wo es fertig gekühlt wird. Die Aufwärtsbewegung des Fangstückes mit dem daran haftenden Glase wird so geregelt, daß in dem gleichen Maße wie Glas gezogen wird, auch aus dem Schlitze freiwillig Glas nachströmt. In einer bestimmten Höhe über dem Spiegel des geschmolzenen Glases ist die Kühlung so weit beendet, daß von dem Glasband Tafeln in passender Größe abtrennt und

in die Schneidestube gebracht werden können. Nach diesem Verfahren, das von **F o u r c a u l t** in verschiedenen Einzelheiten z. B. behufs gleichmäßiger Gestaltung des Randwulstes usw. verbessert

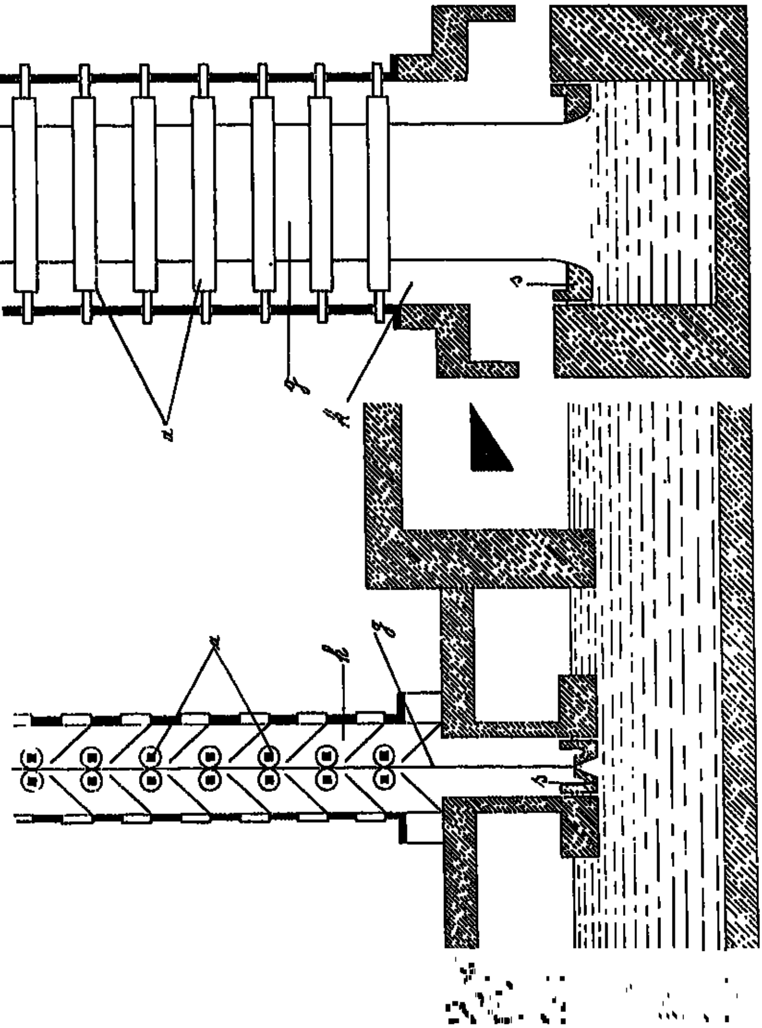


Abb. 15 Fourcaultsches Platten-Zieh-Verfahren zur Fabrikation des Tafelglases — (Nach „Sprechsaal“, Zeitschrift für die keram. Glas- und verwandten Industrien, Coburg). — Aus dem Schlitze des in das geschmolzene Glas eintauchenden Schwimmers s wird ein Glasband g gezogen und dieses durch rotierende Asbestwalzen a im Kühlschacht k in die Höhe gefördert Unten bildet sich das Glasband ununterbrochen weiter.

worden ist, können Glasstärken von 2—10 mm erzielt werden. Die Maschine liefert im Monat durchschnittlich 10 000 qm versandfähiges Tafelglas und erfordert nur 8 Mann zur Bedienung. Das mit der Ziehmaschine hergestellte Glas hat auf beiden Seiten schönen Glanz, herrührend von der beiderseitigen Feuerpolitur.

C. Spiegelglas.

Glasspiegel sind bereits seit dem 12. Jahrhundert bekannt. Es waren Stücke von Glaskugeln, welche mit Blei ausgegossen waren, also gewölbte Spiegel. Aus dem 15. Jahrhundert stammen die ersten ebenen mit Amalgam belegten Spiegel. Anfangs wurde zur Anfertigung derselben gewöhnliches, später auch geschliffenes Fensterglas benutzt. Der Spiegelguß, welcher das Aufblasen eines Glashohlkörpers und dessen Strecken zu einer Tafel umgeht, ist seit dem Jahre 1688 eingeführt.

Spiegelglas, ein Natronkalkglas, erfordert ebenso wie das weiße Hohlglas sehr reine Rohmaterialien und Verwendung von Entfärbungsmitteln. Pottasche wird für Spiegelglas nur mehr selten verwendet. Seitdem Natriumsulfat eisenfrei in den Handel kommt, hat dieses auch die Soda ziemlich verdrängt. Spiegelglas wird in offenen Hafen mit 140—3000 kg und mehr Inhalt geschmolzen. Vorteilhaft werden für den Spiegelguß ovale Häfen verwendet, da sie den Raum im Ofen besser ausnützen, also größere Produktion gestatten.

Spiegelglas, ursprünglich nur für Spiegel, heute aber sehr viel für größere Fenster verwendet, wird auf drei verschiedene Arten hergestellt.

1. Das älteste Verfahren ist die Herstellung von Walzen, ähnlich der Fensterglasfabrikation (S. 58).

2. Das meiste Spiegelglas wird gegossen.

3. Gegenwärtig werden Versuche angestellt, auch nach dem Glasziehverfahren Spiegelscheiben zu erhalten.

Das geblasene Spiegelglas wird gegenwärtig nur mehr in Böhmen und Bayern (Nürnberger Judenmaßspiegel) erzeugt. Seine Herstellung entspricht der geblasener Fensterscheiben; der Bläser muß jedoch etwa ca. 20 kg Glas mit der Pfeife aufnehmen, wodurch Scheiben von größerer Stärke erhalten werden. Mittels des Gießverfahrens lassen sich Scheiben von beliebiger Größe herstellen. Abb. 16 veranschaulicht das Gießen von Spiegeln.

Größere Spiegelscheiben werden in der Weise hergestellt, daß man den Hafen mit dem geschmolzenen Glase, welches aber zur Verarbeitung nicht soweit abgekühlt sein darf, wie das an der Pfeife aufzublasende Glas, wird aus dem Ofen (a) gefahren und mittels eines auf Eisenschienen laufenden Kranes über den Gießtisch (b) befördert. In den Gießtisch ist eine glatt gehobelte Metallplatte von ca. 6 m Länge und 4 m Breite eingelassen. Statt einer Platte aus einem Stück, welche sich unter dem Einfluß der Hitze in der Mitte sehr leicht nach oben wölbt, wird oft eine Platte aus einzelnen dicken Eisenstücken oder Stäben zusammengesetzt. Die Stärke und die Breite der zu gießenden Glasplatte wird durch zwei am Gießtisch angebrachte, mehr oder weniger voneinander entfernte Schienen bestimmt. Auf den Schienen liegt die glatt abgedrehte Eisenwalze c, welche zum Ebnen der ausgegossenen Glasmasse dient. Nachdem der Hafen und der Gießtisch gereinigt

sind, wird der erstere geneigt und die flüssige Glasmasse ergießt sich auf den Tisch. Die Walze wird jetzt durch eine Kurbel in Bewegung gesetzt, wodurch die Glasmasse zu einer Platte ausgewalzt wird. Ist die Walze am anderen Ende des Gießtisches angelangt, so wird sie vom Kurbelwagen d aufgenommen und auf diesem weggefahren. Die auf dem Gießtisch befindliche Platte muß nun in den Kühlofen g transportiert werden. Zu diesem Zwecke wird zwischen Kühlofen und Gießtisch ein Wagen e eingeschaltet, der es ermög-

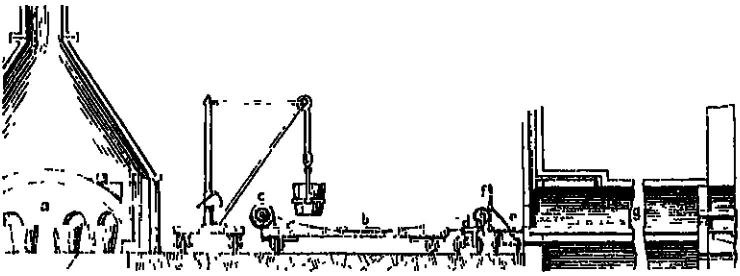


Abb. 16

Das Gießen von Spiegeln. a Ofen, b Gießtisch, c Walze, d Walzenwagen mit Kettentrommel zum Heranwinden der Walze, e Brückenwagen mit Falltüre f; g Kühlofen.

licht, durch Herablassen der Platte f die beim Wegfahren des Kurbelwagens entstehende Lücke auszufüllen. Die unterdessen erstarrte Glastafel wird nun über den Brückenwagen hinweg in den Kühlofen, einen sehr niedrigen Flammofen, geschoben, worin sie wegen ihrer verhältnismäßig großen Stärke mit besonderer Vorsicht und langsam gekühlt werden muß. Die Sohle des Kühlofens besteht aus lose nebeneinandergesetzten, mit Sand bestreuten Chamottesteinen, so daß sich die Scheibe beim Abkühlen frei zusammenziehen kann.

Durch den Spiegelguß sind schon Tafeln der enormen Größe von 36 qm Flächeninhalt (9 m lang, 4 m breit) hergestellt worden. Das Prinzip des Verfahrens ist seit L u c a s d e N e h o u, dem Erfinder desselben, das gleiche geblieben, während natürlich die Öfen und sonstigen Einrichtungen mannigfaltige Umgestaltungen erfuhren.

Die gegossenen dicken Scheiben zeigen noch Unebenheiten, haben daher kein schönes Aussehen und sind nur durchscheinend. In diesem Zustande können sie als R o h g l a s p l a t t e n für Bedachung verwendet werden. Sollen sie indes für Spiegel und Fensterscheiben dienen, so müssen sie noch geschliffen und poliert werden.

D ü n n e r e S p i e g e l g l a s s c h e i b e n sollen nach dem F o u r c a u l t schen Plattenziehverfahren hergestellt werden können. Wegen der größeren Ebenflächigkeit dieser Platten braucht auf jeder Seite höchstens 1,8 mm weggeschliffen zu werden, um die zur Fabrikation der Spiegel nötige Ebenheit zu erzielen, während die gegossenen Spiegelscheiben durch das im folgenden beschriebene Schleifen und Polieren etwa die Hälfte ihrer Stärke verlieren.

Das *Schleifen* der mit einem Diamanten oder scharfkantigen Stahlrädchen entsprechend zugeschnittenen Spiegelglasscheiben zerfällt in drei Abschnitte: 1. das Rauhschleifen; 2. das Feinschleifen und 3. das Polieren. Das Rauhschleifen bezweckt, die Unebenheit der Platte zu beseitigen, und wird mit Maschinen ausgeführt. Zu diesem Zwecke befestigt man mit Gips eine große Glastafel auf einer runden schnell sich umdrehenden Eisenplatte. Auf der Glasplatte rotieren zwei kleinere rostförmige Eisengußrahmen oder Platten, auf deren unterer Seite ebenfalls kleine Glasscheiben befestigt sind. Während bei den älteren Formen der Maschinen die untere Scheibe festsaß, bewegt sich bei den neueren sowohl Oberglas wie Unterglas, wobei die das erstere bildenden Scheiben gewöhnlich exzentrisch laufen. Zwischen die rotierenden Scheiben wird als Schleifmittel Sand oder gepochter Feuerstein oder sogenanntes Diamantin, ein karborundhaltiges künstliches Schleifmittel, in zunehmenden Feinheitsgraden mit Wasser eingeführt. Das Feinschleifen verleiht den rauhgeschliffenen Gläsern eine glatte Fläche und geschieht, indem die Glasplatten mit immer feiner werdendem Sande oder Schmirgel sich gegenseitig abschleifen. Das Polieren, durch welches das Glas den höchsten Glanz erhält und vollkommen durchsichtig wird, erfolgt durch ca. achtstündige Bearbeitung des Glases mit Filzpolstern und Polierrot (Englischrot, Colcothar).

Die *gebogenen Glasscheiben* werden so gewonnen, daß man glatte geschliffene Scheiben in einem Biegeofen in einer ausgehöhlten Eisenform zum Erweichen erhitzt.

Sollen aus den geschliffenen und polierten Glasscheiben *Spiegel* gefertigt werden, so *müssen sie auf einer Seite mit metallischem Belage versehen werden*. Die seit dem 15. Jahrhundert gebräuchliche *Zinn-Amalgambelegung* liefert sehr dauerhafte und sehr schöne Spiegel. Wegen der Giftigkeit des Quecksilbers gewinnt aber in neuerer Zeit der *Silberbelag* mehr und mehr die Oberhand. Zum Belegen mit Zinnamalgam wird auf einem mit einer polierten Marmorplatte versehenen Belegtisch ein Blatt Staniol, dessen Größe die des anzufertigenden Spiegels etwas übertrifft, ausgebreitet und völlig glatt gestrichen. Darüber wird mit einer weichen Bürste Quecksilber möglichst gleichmäßig ausgebreitet, wobei sich das Zinn mit diesem verbindet. Nachdem eine 4—5 mm hohe Quecksilberschicht auf das Blatt ausgegossen ist, wird die blanke Glastafel sehr vorsichtig darüber geschoben, auf daß keine Luftbläschen zwischen Quecksilber und Glas bleiben, und die Tafel mit Gewichten beschwert. Nach einiger Zeit wird der Belegtisch langsam geneigt, so daß das überschüssige Quecksilber abfließen kann. Die Platte wird vom Tische genommen und allmählich bis zur fast senkrechten Lage gebracht, bis nach ungefähr drei Wochen kein Quecksilber mehr abtropft. — Nach einem Patent der chemischen Fabrik

von Heyden wird die Verspiegelung von Glas durch Auftrag einer Quecksilber- oder Amalgam-Paste hergestellt.

Die Silberbelegung wurde im Jahre 1843 von Drayton eingeführt. Bei diesem Verfahren wird eine mit Reduktionsmitteln versehene ammoniakalische Silbernitratlösung auf eine mit Schlemmkreide und Spiritus gut gereinigte, frisch polierte Glasscheibe ausgegossen, wobei je nach der Zusammensetzung der Versilberungsflüssigkeit sich die Reduktion entweder bei gewöhnlicher Zimmertemperatur oder bei etwas höheren Wärmegraden in 5—20 Minuten vollzieht. Nach Liebig ist für das gute Gelingen eines fehlerfreien Silberspiegels die Anwesenheit einer gewissen Menge eines Kupfersalzes erforderlich. Nach Kayser erhält man schöne Glasversilberung auf folgendem Wege: 10 g Silbernitrat werden in 50 ccm destilliertem Wasser gelöst, bis zur wiedereingetretenen Klärung reines Ammoniak und endlich vorsichtig tropfenweise Silbernitratlösung (1 : 5) bis zum schwachen Opalisieren der Flüssigkeit zugefügt, dann das Ganze auf 1 l verdünnt und durch Absetzenlassen und Abgießen geklärt. Zur Bereitung der Reduktionsflüssigkeit werden 20 g Seignettesalz und 20 g Kandiszucker in 200 ccm destilliertem Wasser gelöst, dazu eine Lösung von 4 g Silbernitrat in 20 ccm destilliertem Wasser zugesetzt, eine halbe Stunde gekocht und mit kaltem Wasser auf 1 l verdünnt. Gleiche Volumina beider Flüssigkeiten werden gemischt und aufgegossen. Die Versilberung vollzieht sich am besten bei einer Temperatur von 20—30° und ist in 15—20 Minuten beendet.

Das am Glase festhaftende, dichte, äußerst zarte glänzende Silberhäutchen erhält nach dem Waschen und Trocknen einen Schutzanstrich durch eine alkoholische Schellack- oder eine Gelatinelösung, welche mit Minium versetzt ist.

Goldbelog auf Spiegeln erhält man durch Reduktion einer Natriumauratlösung mit einer gesättigten Lösung von Äthylen in Alkohol. Auf pyrogenem Wege läßt sich ein Goldspiegel mit Glanzgold nach S. 87 herstellen.

Platinspiegel erhält man am einfachsten in der Weise, daß man Platinchlorid mit Lavendel- oder Terpentinöl verreibt, mit dem Pinsel auf das Glas aufträgt und dieses in der Muffel einbrennt. Die Metallfläche befindet sich hier wie beim Glanzgold nicht auf der hinteren Seite des Glases, sondern auf der vorderen. Infolgedessen braucht das Glas für diese Spiegel nur auf einer Seite poliert zu werden.

Ornamentglas, ein Tafelglas, welches auf seiner ganzen Fläche mit rautenförmigen, prismatischen, korn-, blatt- oder blumenartigen Verzierungen bedeckt ist, kann durch Guß hergestellt werden. Die Platte des Gießtisches ist gewellt oder es sind bestimmte Muster in dieselbe eingraviert. Bei Herstellung von kleineren Platten werden mit einem eisernen Schöpflöffel 1—12 kg Glas auf dieselben auf-

gegossen und mit einer Walze zur Tafel ausgewalzt. Die eingravierten Muster treten auf der Tafel erhaben auf. Bei anderer Anordnung wird auch die Walze graviert, so daß die Tafel beiderseitig Erhöhungen zeigt.

Drahtglas. In die Glasmasse ist zur Erhöhung der Bruchfestigkeit und Feuersicherheit ohne wesentliche Beeinträchtigung der Lichtdurchlässigkeit ein engmaschiges Drahtnetz eingebettet. Auf einem Gießtisch wird eine Tafel ausgewalzt, dann mittels einer zweiten gefurchten Walze ein Drahtnetz in das noch zähflüssige Glas bis zur Mitte eingedrückt und durch eine dritte glatte Walze die Oberfläche schließlich wieder geebnet. — Nach einer anderen Methode wird zunächst durch eine Walze eine Glasschicht in halber Tafeldicke ausgewalzt, dann das Drahtgewebe auf dieses aufgebracht und von einer folgenden Walze mit einer Glasschicht überdeckt. Durch das Drahtnetz wird das Glas, wenn es durch Stoß oder Hitze gesprungen ist, noch gut zusammengehalten.

D. Preßglas.

Die Preßglasfabrikation benutzt zur Formgebung des Glases ebenfalls Maschinen. Zum Unterschiede von den Glasblasemaschinen wird aber das Glas nicht aufgeblasen, sondern mittels eines Stempels, welcher dem Hohlraum des zu fertigenden Glases entspricht, an die Wand der Form angepreßt. Nach dem Zurückziehen dieses Stempels verbleibt im Glase eine Höhlung. Die Preßmaschinen arbeiten im allgemeinen in der Weise, daß, nachdem das Glas in die fein polierte Hartgußform gefüllt ist, der Preßkopf samt Preßstempel mittels eines Hebels abwärts bewegt wird. Bevor aber noch der Stempel in das Glas eindringt, legt sich eine Deckplatte auf die obere Öffnung der Form, so daß sie derart abgeschlossen ist, daß bei weiterem Eindringen des Stempels das Glas nicht aus der Form austreten kann. Damit die Preßformen nicht zu heiß werden, wodurch das Glas ankleben könnte, wird nach dem Herausnehmen des gepreßten Gegenstandes jedesmal Luft in die Form und eventuell auch auf den Preßstempel geblasen. Bei O. Neils Revolverpresse mit sechs rotierenden Stempeln und Formen ist besondere Kühlung nicht erforderlich. Aus der Art der Herstellung des Preßglases ist ohne weiteres ersichtlich, daß die innere Form desselben dadurch gegeben ist, daß der Preßstempel wieder herausgenommen werden muß, d. h. sie kann nur zylindrisch sein oder nach oben sich erweitern.

Für Preßglas muß der Satz etwas weicher eingestellt werden. Man verwendete daher früher Bleikristallglas, welches sich aber im Preise sehr hoch stellte. Ein sehr vorteilhaftes Material als Zusatz für Preßglasgemenge bildet der Baryt, indem er

das Glas glänzender macht als Kalk, außerdem aber auch formbarer und geeigneter zum Pressen. Es werden heutzutage auch reine Alkali-Kalk-Gläser zum Pressen verwendet. Die Mängel des Preßglases, daß die Flächen nur zu leicht runzelig und matt und die Kanten infolge mangelhafter Auspressung abgerundet erscheinen, treten weniger auf, wenn die Kanten klein und mannigfaltig gruppiert sind. Bei dem teuren Preßkristall wird die sogenannte Feuerpolitur angewendet, d. h. es wird das in der Form gepreßte Glas an ein Eisen geheftet und in einem Trommelofen der Hitze ausgesetzt, wodurch ein oberflächliches Überschmelzen (Verbrennen) erfolgt. Preßglas wird in großen Mengen hergestellt, namentlich wenn es sich um billige Artikel handelt, also um Bierseidel, Salznäpfchen, Teller, Schalen, Wasserbecher usw. Durch Pressen werden auch Dachziegel, Fliesen und Mauersteine hergestellt. Nach dem Verfahren von Garchoy werden Glassteine angefertigt, indem stark erwärmtes Bruchglas von Flaschen und Fensterscheiben oder für bessere Sorten ein aus 5 Sand, 4 Kalk und 1 Alkali eigenes geschmolzenes Glas durch Eingießen in kaltes Wasser zerkleinert wird, die Körner bis nahe an den Schmelzpunkt erhitzt und mit hydraulischen Pressen geformt werden. Wenn die Mauer lichtdurchlässig sein soll, werden jedoch die Glassteine gewöhnlich geblasen.

E. Farbiges Glas.

Setzt man einem Glasgemenge die auf S. 31 ff. aufgeführten färbenden Substanzen zu, so erhält man durchsichtige oder undurchsichtige farbige Gläser. Die schönsten und glänzendsten Färbungen liefern die Bleigläser, dann folgen die Barytgläser, den Schluß bilden die Natronkalkgläser. Da die färbenden Substanzen gewöhnlich nur in geringer Menge zugesetzt zu werden brauchen, so macht ihre gleichmäßige Verteilung oft Schwierigkeiten. Die pulverförmigen Färbemittel werden daher mit einem Teil des Gemenges gut vermischt und dann erst zum Rest desselben beigegeben, oder es werden die betreffenden Metallsalzlösungen über den Sand ausgegossen und dann erst mit dem Gemenge gut vermischt. Oft werden die Färbemittel in Form ihrer kieselsauren, borsauren oder phosphorsauren Salze, welche im schmelzenden Glase leichter löslich und verteilbar sind, zugesetzt. Die färbenden Substanzen erfordern im allgemeinen keinen besonderen Gemengesatz; man darf aber dabei nicht außer acht lassen, daß in bestimmten Fällen reduzierende, in anderen Fällen wieder oxydierende Schmelze erforderlich ist, was durch Zusatz von Oxydationsmitteln, wie Salpeter, Arsenik, oder durch Reduktionsmittel, wie Kohle, Hammerschlag, oder auch entsprechende Gaszuleitung zu erzielen ist. In dieser Beziehung wird von Glashüttenfachleuten, namentlich von solchen, die sich besonders rühmen, aus der „Praxis hervorgegangen" zu sein, sehr oft gefehlt. Gemengevorschriften, nach denen Salpeter

gleichzeitig mit Kohle, Schwefel, Schwefelkadmium oder Braunstein neben Kohle angewendet werden sollen, begegnet man nicht selten.

Die Gläser werden entweder in der Masse gefärbt, d. h. die Farbe ist durch das ganze Glas gleichmäßig verteilt, oder die Färbung erfolgt mittels Überfang, d. h. das Glas wird noch mit einer Schicht farbigen Glases überzogen. Überfanggläser werden hergestellt bei Farben, welche in der Masse zu tief färben würden, ferner wenn nachträglich ein Teil der Farbe durch Schliff oder Ätzung beseitigt werden soll.

Das Herstellen des Überfanges geschieht auf dreierlei Weise: 1. durch Eintauchen, 2. durch Trichterarbeit, 3. mittels Zapfen.

Bei der ersten Art wird ein farbloses (oder farbiges) Kölbchen in ein farbiges (oder farbloses) Glas eingetaucht und in gewöhnlicher Weise aufgeblasen. Man erhält auf diese Weise einen Glasgegenstand, der die Farbe außen (bez. innen) hat.

Bei der zweiten Art wird zunächst an der Pfeife eine kleine Glocke oder ein Trichter aus Glas hergestellt und in diesen ein farbiges bez. farbloses Kölbchen hineingeblasen, verschmolzen und weiter aufgeblasen.

Zum Überfangen des Glases mittels Zapfen wird die betreffende Farbe in einem Hafen geschmolzen und dann in Form von ca. 3 cm dicken und 30 cm langen Stangen ausgezogen. Diese Zapfen werden, wenn die betreffende Überfangfarbe gewünscht wird, im Ofen bis zum Erweichen angewärmt und dann mit der Schere ein Stück abgeschnitten, welches auf ein Glaskölbchen aufgesetzt und gleichmäßig über dasselbe gestrichen wird. Auf diese Weise erhält man nur Außenüberfang.

Beim Herstellen von Überfang namentlich in dicker Schicht ist darauf zu achten, daß die beiden Gläser gleichen Ausdehnungskoeffizienten haben, da die sonst auftretenden Dehnungsspannungen ein Springen verursachen würden. Die Gemenge für Zapfengläser müssen besonders weich eingestellt werden, was sich durch größeren Bleizusatz erreichen läßt. Der dadurch veranlaßte hohe Wärmeausdehnungskoeffizient läßt sich durch eingeführte Borsäure herabsetzen, welche außerdem noch die Schmelzbarkeit erhöht.

Blaues Glas. Zu Kobaltoxyd, welches allein eine etwas harte, kalte Farbe liefert, wird Kupfer-, Nickel- und Eisenoxyd zugesetzt, z. B. auf 100 kg Sand 130 g Kobaltoxyd und 2,3 kg Kupferoxyd.

Violettes Glas wird gewonnen entweder mit Braunstein für sich oder unter Zusatz von etwas Kobaltoxyd. Ins Braune ziehende violette Nuancen erhält man auch durch ein mit sehr wenig Kobaltoxyd versetztes Nickeloxyd. Letzteres hat den Vorzug größerer Beständigkeit in der Verarbeitung, während die Manganfärbung gegen Reduktion sehr empfindlich ist.

Grünes Glas liefern Mischungen von Eisenoxydul, Kupferoxyd, Chromoxyd, Uranoxyd und event. Braunstein, letzteres im Verein mit Eisenoxyd, wenn eine bräunliche Nuancierung verlangt ist (Antikgrün). Eisenoxydul allein gibt das ordinäre Flaschengrün, Kupferoxyd für sich kaltes Blaugrün. Dem mit Kupferoxyd zu färbenden Glase setzt man zweckmäßig Salpeter zu, um eine Reduktion zu verhindern. Das Eisen-Kupfer-Grün wird durch Zusatz einer Spur Kobaltoxyd verstärkt. 1 Tl. Kupferoxyd und 1,4 Tl. Uranoxydnatrium auf 100 kg Sand gibt das sog. Annagrün. Dunkelgrün erhält man mit 7 Tl. Kupferoxyd, 2 Tl. Eisenoxyd, 2 Tl. chromsaures Kalium und 4 Tl. Salpeter auf 100 kg Sand. Werden größere Mengen von Chromoxyd oder Chromsalz dem Gemenge zugesetzt, so erhält man kein durchsichtiges Glas mehr infolge Ausscheidung von Flitterchen von Chromoxyd (Aventurin). Der Satz 100 Sand, 40 Soda, 20—30 Kreide, 10—15 Kaliumbichromat liefert den Chromaventurin, welcher sehr hart ist und mit Leichtigkeit Fensterglas ritzt und schneidet.

Gelbes Glas, in der Masse gefärbt, ist am schwierigsten herzustellen. Lichtgelbe bis dunkelorangebraune Farben liefert Eisenoxyd in Gemeinschaft mit Braunstein. Uranoxydnatrium färbt Bleigläser zitronengelb. Letztere lassen sich auch schön durch Antimonoxyd oder antimonsaures Blei (Neapelgelb) und durch Silberverbindungen färben, während in Kalkgläsern das Silber sich trübe und wolkig ausscheidet. Gelb — dunkelbraun — rot färben Schwefelverbindungen oder Substanzen, wie Kohle, Mehl u. dgl., welche im Gemenge enthaltenes Sulfat zu Schwefelmetall reduzieren. Daß nicht, wie auch heute noch öfter geglaubt wird, die Kohle die färbende Substanz ist, mußte eine österreichische Glashütte erfahren, als sie von der sulfathaltigen Leblancsoda zur schwefelfreien Ammoniaksoda überging und von diesem Momente an durch bloßen Kohlezusatz kein gelbes Glas mehr erhalten konnte. Zum Beweise, daß nicht freier Schwefel, sondern Sulfide die Gelbfärbung des Glases verursachen, führt E. Grieshammer[1]) folgende Gründe an: Während Schwefel vom Kalkglase aufgenommen wird, vermag ihn Bleiglas nicht zu lösen. Alkalireiches Kalkglas ist leichter zersetzlich, es gibt also leichter Alkali ab, mit dem sich der Schwefel verbinden kann, was in dem beständigeren Bleiglase nicht der Fall ist oder doch nur schwer zu erreichen sein dürfte. Alkalisulfid dagegen oder Polysulfid wird vom Bleiglase aufgenommen. Dieses wird aber dabei schwarz gefärbt, da es Blei gegen äquivalente Mengen Alkali austauscht. Behandelt man ferner pulverisiertes schwefelhaltiges Boraxglas mit angesäuertem Wasser, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff.

Schwefelkadmium gibt „Kaisergelb“: auf 100 kg Sand 3 kg Kadmiumsulfid und 0,5 kg Natriumsulfid. Eine orangerote, gegenwärtig

1) E. Grieshammer, Über die Löslichkeit von Metallsulfiden im Glase: Sprechsaal-Coburg 43/158 (1910).

sehr beliebte Farbe erhält man mit Selen und Uranoxyd. 10 kg Schwefel und 1—2 Kohle auf 100 Sand liefert rotes Glas (Schwefelrubin).

Rotes Glas erhält man mit Gold, Kupfer, Selen und Eisenoxyd. Der von Neri und Kunkel am Anfang des 17. Jahrhunderts entdeckte Goldrubin läßt sich in allen Nuancen vom lichten Rosa bis tiefen Purpur herstellen. Er hat mit dem schon den Römern bekannten Kupferrubin das gemeinsam, daß das Glas bei Weißglut und beim schnellen Abkühlen nicht gefärbt ist, daß dagegen die rote Farbe beim Wiederanwärmen auf schwache Rotglut zum Vorschein kommt. Ist die Hitze im Ofen nicht groß genug oder unregelmäßig, oder wird das Glas von der Weißglut auf Rotglut langsam abgekühlt, so fällt das Glas „lebrig" aus.

Über das Wesen der Rubinfärbung haben erst in jüngster Zeit die Untersuchungen von Siedentopf und Zsigmondy Aufklärungen verschafft. Schon Faraday schloß, daß die rote Farbe des Rubinglases von allerfeinst ausgeschiedenen Goldteilchen herrühre, da man einen hellen Lichtkegel erhielt, wenn man mittels einer Sammellinse ein vollkommen durchsichtiges Rubinglas mit Sonnenstrahlen beleuchtete, ähnlich wie durch einen Sonnenstrahl die Staubteilchen in der Luft oder im Wasser zum Vorschein kommen. Selbst unter dem stärksten Mikroskop lassen sich aber die vermuteten Goldteilchen nicht erkennen. Nach Untersuchungen von Fizeau und Ambronn kann man indes noch von enorm kleinen Objekten einen Lichteindruck erhalten, und sie demnach sehen, wenn sie selbstleuchtend auf dunklem Hintergrund stehen. Zsigmondy suchte nun dieses bei den Goldteilchen im Rubinglase zu erreichen, indem er dieses durch eine Sammellinse mit Sonnenlicht beleuchtete und den erhaltenen Lichtkegel von der Seite her unter dem Mikroskop betrachtete, also nicht, wie es gewöhnlich geschieht, in die Richtung der Lichtstrahlen blickte. Auf diese Weise gelang es ihm zum ersten Male, die vermuteten Goldteilchen als leuchtende Sternchen auf dunklem Untergrund zu sehen. K. Siedentopf baute auf diesem Prinzipe einen Apparat, das Ultramikroskop[1]) auf, welcher es ermöglicht, Objekte zu sehen, welche einen kleineren Durchmesser als vier Millionstel Millimeter (4 $\mu\mu$) haben, während im gewöhnlichen Mikroskop die untere Grenze bei 0,2 μ liegt. Siedentopf und Zsigmondy untersuchten nun mit diesem Instrumente zuerst die kolloidale Goldlösung und es zeigte sich, daß sie sich im Ultramikroskop genau so verhielt wie Goldrubinglas. Es ist also in diesem Gold im Solzustande enthalten. Geschmolzenes Glas vermag Gold aufzulösen. Kühlt man das Glas schnell ab, so bilden sich zwar Keime metallischen Goldes, diese bleiben aber infolge der immer größer werdenden inneren Reibung des Glases amikroskopisch, d. h. sie können nicht einmal im Ultramikroskop sichtbar gemacht werden. Der größte Teil des Goldes bildet eine übersättigte Lösung. Erwärmt man nun das Glas wieder bis zum Erweichen, so daß die innere Reibung herabgemindert wird, so scheidet sich das gelöste Gold nach und nach an den Goldkeimen ab, so daß diese submikroskopisch werden, d. h. so groß sind, daß sie unter dem Ultramikroskop sichtbar sind, und es erscheint die rote Farbe. Ist der Schmelzprozeß oder die Abkühlung und das „Anlaufenlassen" (Wiederanwärmen) nicht richtig geleitet gewesen, so treten die Goldteilchen zu noch größeren Molekularkomplexen zusammen, welche schon mit unbewaffnetem Auge zu sehen sind, und das Glas erscheint getrübt, „lebrig". Dem Goldrubingemenge wird gewöhnlich Zinnoxyd zugesetzt, dessen Vorhandensein

1) Siedentopf, Z. angew. Ch. XIX. 948 (1906).

nach Ansicht der meisten Glasschmelzer das Anlaufen des Rubinglases begünstigt. Es dürften die Zinnoxydteilchen als Keime für die Abscheidung des Goldes dienen, wird ja nach Zsigmondy[1]) bei Darstellung von Goldpurpur oder anderen Färbungen, die durch kolloidale Lösung von Substanzen auftreten, die Reaktion sofort in Gang gebracht, wenn schon fertig gebildete Hydrosole zugeführt werden.

Goldrubin läßt sich mit jedem Glassatz herstellen, die Färbung tritt indes am leichtesten, schönsten und sattesten im Bleiglase auf. Je größer der Bleigehalt, desto mehr Gold vermag das Glas aufzulösen. Weniger leicht wird Gold vom Barytglas, am schwierigsten vom Kalkglas aufgenommen. Jede Goldverbindung eignet sich zur Rubingewinnung. Heutzutage wird hauptsächlich Chlorgoldlösung verwendet, während früher immer nur Goldpurpur dazu diente. Sehr sorgfältige Auswahl der Rohmaterialien und sehr hohe und gleichmäßige Temperatur während des Schmelzprozesses sind Bedingungen für ein gutes Gelingen. Im Gegensatz zu Kupferrubin ist Goldrubin etwas blaustichig. Kohn empfiehlt folgenden Rubinsatz für Überfang: 30 Sand, 37,5 Mennige, 7,5 Pottasche, 5 Salpeter, 1 Dukaten.

Der Kupferrubin erfordert Zusatz von Reduktionsmitteln. Als solche kommen metallisches Zinn, Zinnasche, Eisenhammerschlag, Eisenfeile, Zinkstaub, Kohle, Weinstein, metallisches Antimon in Betracht. Das Kupfer wird als Oxyd, als Hammerschlag oder Vitriol zugegeben. Folgende Gemengesätze liefern Kupferrubin:

Sand	100	100	100	Witherit	—	—	19
Pottasche	30	20	28	Hammerschlag	—		—
Soda	—	—	11	Zinnasche	0,65	1	1
Borax calc.	1		6	Kupferoxyd	0,45	3	1
Mennige	20	30	-	Knochenasche	1	—	—
Salpeter	—		4	Braunstein	2	- -	
Kalkspat	10	-	18				

Dabei ist zu berücksichtigen, daß bei dem salpeterhaltigen Gemengesatz der Farbkörper erst zugesetzt werden darf, nachdem der Sauerstoff entwichen ist. Ist das Glas durchgegangen, d. h. hat sich das Kupfer in das Oxyd verwandelt, so kann man durch erneuten Zusatz von Reduktionsmitteln den Fehler wieder beheben. Bei größerem Zusatz von Eisenoxydul erhält man Scharlachrot. Ferner läßt sich das Rot noch nuancieren durch Zusatz von Kobaltoxyd oder Braunstein. Die Farbe des Kupferrubins unterscheidet sich von der des Goldrubins dadurch, daß sie weniger feurig ist und etwas ins gelbliche geht. In einfacher Weise läßt sich ein Rubinglas auf Kupfer oder Gold prüfen, indem man einen kleinen Splitter in einer Glasröhre erhitzt und beim Erweichen auszieht. Bleibt die rote Farbe selbst in dem ganz dünn ausgezogenen Faden noch bestehen, so rührt die Farbe von Gold her. Beim Kupferrubin verschwindet die Farbe in diesem

1) Zsigmondy, Z. phys. Ch. 56/65 und 77 (1906).

Falle, da sich Kupfer schon bei niedrigerer Temperatur auflöst, also in die farblose Modifikation übergeht. Kupfer läßt sich auch nachweisen durch oxydierende und reduzierende Flamme.

Ein schon Plinius bekanntes opakes, zinnoberrotes Glas, das Hämatinon, ist von Pettenkofer im Jahre 1842 wieder entdeckt worden. Man erhält es aus Kupferrubinglas bei Zusatz von größeren Mengen von Kupfer- und Eisenhammerschlag. Es sind mikroskopisch sichtbare Kristallausscheidungen eines roten, glänzenden Körpers zu beobachten. Entgegen der allgemeinen Ansicht, daß die Farbe von ausgeschiedenem metallischem Kupfer herrühre, wird nach Seger, Lecrenier und Zulkowski die Färbung durch abgespaltenes Kupferoxydul hervorgerufen.

Astralit wurde ebenfalls von Pettenkofer erhalten, als er im Hämatinonglase einen Teil der Kieselsäure durch Borsäure ersetzte. Die beim langsamen Abkühlen sich bildenden Kristalle zeigen Dichroismus. Der bläuliche dichroitische Schimmer auf tief dunklem Grunde gab zur Benennung dieses Glases nach dem nächtlichen Sternenhimmel Veranlassung.

Setzt man der Hämatinonmasse während des Schmelzens Eisenfeile zu, so daß ca. die Hälfte des Kupfers am Boden ausgeschieden wird, so erhält man nach sehr vorsichtigem langsamen Kühlen ein braunrot gefärbtes Glas, Aventuringlas, welches mit bloßem Auge wahrnehmbare Ausscheidungen von goldglänzenden Kristallflittern von metallischem Kupfer zeigt.

Die Rotfärbung der Gläser mit Selen hat vor derjenigen mit Kupfer und Gold den Vorzug, daß sie leichter in der Masse zu erzielen ist.

Graues Glas für Schutzbrillen u. dgl. erhält man durch geringeren oder größeren Zusatz optisch sich gegenseitig ausgleichender Oxyde, z. B. von 3 Tl. Braunstein und 2 Tl. Kupferoxyd oder 4 Tl. Braunstein, 3 Tl. Eisenoxyd und 2 Tl. Kupferoxyd auf 100 kg Sand. Die violette Färbung des Braunsteins wird durch Eisenoxyd und Kupferoxyd durch Komplementärwirkung neutralisiert. Auch durch gleichzeitige Verwendung von Kupferoxyd und Nickeloxyd erhält man ähnliche Gläser, indem die durch Nickeloxyd verursachte braunrote Farbe durch Zugabe von Kupferoxyd in Grau verwandelt wird. Werden die Färbemittel für graues Glas in größerer Menge zugesetzt, so erhält man schwarzes Glas.

Man stellt schwarze Gläser dar durch Mischungen von Braunstein (18—22 kg), Kobaltoxyd, Eisenoxyd und Kupferoxyd oder Chromoxyd mit Eisenoxyd oder Chromeisenstein. Gewöhnlich wird es indes durch Verwendung beliebiger, sonst schwer zu verwertender Stoffe, wie Hochofenschlacken, Basalte, Laven u. dgl. gewonnen. Hyalith oder Jetglas, welches nach der wegen ihrer hohen Politurfähigkeit zu Trauerschmuck verwendeten spanischen und englischen Braunkohle Jet benannt ist, wird durch Zusatz von 20—30 kg

Braunstein zum Gemenge erhalten und findet Verwendung zur Anfertigung von Trauerschmuck, Standgefäßen, Tisch- und Möbelplatten und Schildern.

G e t r ü b t e Gläser lassen sich dadurch herstellen, daß man in die Masse eines durchsichtigen Glases einen Körper einführt, der sich während des Schmelzprozesses im Glase nicht löst, oder sich darin zwar löst, beim Erkalten und wiederholten Anwärmen dagegen sich wieder ausscheidet. Endlich läßt sich durch künstliche feine Sprünge oder Gasbläschen im Glase unregelmäßige Zerstreuung und Brechung des Lichtes erzielen.

M i l c h g l a s , B e i n g l a s. Die Trübung erfolgt durch phosphorsauren Kalk, welcher in Form von scharf gebrannter Knochenasche oder Bakerguano dem Gemenge zugesetzt wird. Bei Aufstellung des Satzes für Beinglas ist zu berücksichtigen, daß das zugegebene neutrale Calciumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$) während des Schmelzprozesses in Pyrophosphat ($Ca_2P_2O_7$) übergeht und demnach ein Teil des Kalks als Flußmittel in das Glas eintritt, so daß der Kalkzusatz eines gewöhnlichen weißen Glases herabzusetzen ist. In der Praxis rechnet man ungefähr den dritten Teil der beigemischten Knochenasche als kohlensauren Kalk. Ein Weißglassatz: 100 Sand, 30 Pottasche, 7 Soda, 20 Kalk läßt sich in folgenden nicht zu harten Beinglassatz: 100 Sand, 30 Pottasche, 7 Soda, 10 Kalk, 30 Knochenasche umwandeln. Das Gemenge schmilzt zu einem homogenen, durchsichtigen Glase, welches erst beim langsamen Abkühlen oder nochmaligen Anwärmen die weiße Trübung hervortreten läßt. Halbopal- und Opalglas erhält man, wenn man nur 8–20 kg Knochenasche auf 100 kg Sand zusetzt.

Während Beinglas im durchfallenden Lichte etwas rötlich ist, zeigt das K r y o l i t h g l a s rein weiße Farbe und ist vollkommen undurchsichtig zu erhalten. Dieses Glas wurde bald nach Entdeckung der Kryolithlager in Grönland auf bayerischen und schlesischen Hütten dargestellt. In größerem Maße wurde es bekannt unter dem Namen Hot cast Porcelain, Heißgußporzellan, welches in Amerika durch Zusammenschmelzen von 1 Tl. Kryolith mit 2—4 Tl. Quarz hergestellt wurde. Folgender Satz liefert gutes Kryolithglas: 100 Sand, 20 Kryolith, 12 Soda, 4 Natronsalpeter, 2 Zink- oder Bleioxyd.

Kryolithglas wird an Stelle des früher verwendeten leichter zersetzlichen Beinglases für künstliche Augen benutzt. Die auf diese Weise hergestellten Augen sind widerstandsfähiger und verursachen selbst in angegriffenen Augenhöhlen keine Beschwerden. Kryolith als Trübungsmittel an Stelle von Knochenasche wird auch bei opakem Preßglas verwendet, da Knochenasche das Glas zu hart macht und nicht stark und schnell genug trübt.

Zur Entscheidung der Frage, welches die trübenden Bestandteile des Milchglases sind, wurden mehrere Gläser von ganz verschiedener Zusammensetzung geschmolzen. Gemenge aus Kieselsäure, Tonerde und Natron, ferner aus Kieselsäure, Kalk, Pottasche, Soda und Fluor-

natrium ergaben kein getrübtes Glas. Als jedoch dem letzten Gemenge Tonerde zugesetzt wurde, entstand ein tadelloses Milchglas. Diese Versuche sprechen dafür, daß Fluoraluminium der trübende Bestandteil ist. Schaller[1]) führt die Trübung auf sehr fein ausgeschiedene Kieselsäure zurück, deren Abscheidung durch Zusatz von Phosphaten oder Fluoriden, ohne daß diese ausgeschiedene Stoffe sind, begünstigt wird. Er stützt seine Behauptung auf die Beobachtung, daß sehr kieselsäurereiche Natronkalkgläser beim Erkalten sich auch ohne Phosphatzusatz trüben.

Statt natürlichen Kryolith wird auch künstlich hergestellter Kryolith oder „Kryolin", ein Gemenge von 20% Natriumsilicofluorid mit Feldspat und Flußspat, angewendet. Bei Herstellung von Milchgläsern mit Kryolith bildet sich nebenbei auch gasförmiges Fluorsilicium, welches mit den Rauchgasen in den Schornstein entweicht. Wegen der Giftigkeit desselben für Nadelholzbäume können Glasfabriken, welche Milchglas mit Fluorverbindungen als Trübungsmittel schmelzen, großen Forstschaden anrichten, wie es in letzter Zeit der Fall war bei einer im Fichtelgebirge gelegenen Fabrik, welche die Odolfläschchen anfertigt.

Spatgläser enthalten als Trübungsmittel ein Gemenge von Feldspat und Flußspat, unter Zusatz event. von Kaolin.

Sätze für Spatgläser sind:

Sand	100	100	100	Feldspat	10	7	20
Soda	20	12	20	Kaolin	—	2	5
Pottasche	—	7	—	Flußspat	6	8	12
Zinkoxyd	4	—	2	Salpeter	2		—
Kryolith	8	7	5	Mennige		—	8

Die Spatgläser müssen möglichst schnell niedergeschmolzen werden, da sonst die Trübung ausbrennt und außerdem durch den Flußspat die Häfen zu stark angegriffen werden würden.

Alabasterglas wird dadurch hergestellt, daß ein kieselsäurereiches, möglichst kalkarmes, sogar kalkfreies und dann mit Tonerde oder Magnesiumoxyd versetztes Glas geschmolzen, in Wasser abgeschreckt, dann in einem zweiten Hafen in Glas der gleichen Zusammensetzung eingerührt und bei möglichst niedriger Temperatur ausgearbeitet wird. Es treten dann alabasterähnliche Trübungen auf, herrührend von Entglasung.

Farbiges opakes Glas erhält man durch Zusatz von färbenden Oxyden zu einem weißen getrübten Glase.

Marmor- und Phantasieglas entsteht, wenn in das geschmolzene Glas andersfarbige Glasbrocken oder Stäbe eingerührt werden, worauf das Glas ausgearbeitet wird, oder wenn das Kölbchen in farbigen Glassplittern gewälzt und vor dem Aufblasen eventuell nochmals mit farblosem Glase überfangen wird.

1) Schaller, Z. angew. Ch. XXII. 2371 (1909).

Opaleszentglas ist ein für Verglasungen beliebtes Tafelglas, bei welchem verschiedenfarbige Glasschichten miteinander abwechseln und unregelmäßig ineinander verlaufen. Es wird durch Ausgießen verschiedener Farbgläser auf den Gießtisch erhalten.

Taucht man das aufgeblasene glühende Glaskölbchen in kaltes Wasser oder in Asche, so erhält das Glas zahlreiche Sprünge, welche durch das Aufblasen des wieder angewärmten Glases sich erweitern und demselben eine zerklüftete Oberfläche geben: Eisglas. Eine noch rauhere Oberfläche erhält man, wenn man auf das Glas vor dem Eintauchen in Wasser Glaspulver aufschmilzt. Auf ähnliche Weise werden die zahlreichen kleinen Sprünge auf dem Kathedralglase hergestellt.

Kathedralglas und Antikglas sind Tafelgläser, welche für die Zwecke der musivischen wie der eigentlichen Glasmalerei in allen möglichen Farben hergestellt werden und denen gewisse Mängel und Fehler von in früherer Zeit hergestellten Fenstergläsern absichtlich erteilt sind. Das Kathedralglas weist wellige Oberfläche und oft auch die eben erwähnten kleinen Sprünge auf, während Antikglas ein mit Streifen und Bläschen durchsetztes Glas ist. Blasiges, gispiges Glas erhält man, wenn es nicht lauter geschmolzen wird oder wenn man während der Ausarbeitung das geschmolzene Glas nochmals mit einem feuchten Holze blasen läßt. Blasige Hohlglasbecher, nach Entwürfen von Hohlwein (München) bemalt, fanden in den letzten Jahren kolossalen Absatz.

Auch das Atlasglas verdankt seinen eigentümlichen seidenartigen Glanz der Reflexion des Lichtes an zahlreichen Luftbasen oder Luftkanälchen. In eine mit tiefen sich kreuzenden Furchen versehene Form wird ein Glaskölbchen eingeblasen, so daß auf demselben zahlreiche erhabene Riefen entstehen. Wird es nun in einen Überfangtrichter eingeblasen, so schmelzen die Riefen an diesen an und Luftblasen bleiben eingeschlossen. Durch nachträgliches Mattieren im Bade wird der Seidenglanz noch erhöht.

Zwischen sich kreuzenden, opaken Rippen eingeschlossene Luftbläschen enthalten auch die retikulierten (netzchenförmigen) Gläser. Zu ihrer Herstellung wird eine Zylinderform an ihrer inneren Wand mit Glasstäbchen, welche einen opaken farbigen Kern haben, ausgelegt und an ihrem oberen Ende ein an der Pfeife gefertigter Glastrichter von gleichem Durchmesser wie die Form angeschmolzen. Durch Anwärmen im Ofen werden die am Trichter haftenden Stäbchen verschmolzen und die untere Öffnung des so erhaltenen Zylinders mit Glas verschlossen. Durch Ausziehen des Zylinders unter gleichzeitiger Drehung erhält man einen Hohlkegel, um dessen Umfang die Stäbchen sich spiralförmig winden und zwar je nach der erfolgten Drehung rechts oder links. Durch Absprengen des oberen und unteren Endes erhält man konische Hülsen, von denen man zwei entgegengesetzt

gewundene ineinander schiebt, an dem einen Ende an der Pfeife befestigt und an dem anderen mit Glas verschließt. Beim Anwärmen und Aufblasen verschmelzen die Rippen an der Kreuzungsstelle, während eine kleine Luftblase eingeschlossen bleibt.

Faden- und Spitzen- (Filigran-, Latticinio-, Petinet-) Gläser sind von zahlreichen weißopaken oder bunten Fäden in den mannigfaltigsten Verschlingungen durchzogen. Verschiedenfarbige und farblose Stäbchen werden mit einem massiven Glasklümpchen aufgenommen und unter Drehen der Pfeife ausgezogen, wodurch Stäbchen resultieren, die von Farbfäden spiralförmig umwunden sind. Legt man nun eine Zylinderform in abwechselnder Reihenfolge mit spiralförmig gewundenen, glatten farbigen und farblosen Stäbchen aus und bläst hierauf ein Kölbchen ein, so haften die Stäbchen an letzterem. Nach genügendem Anwärmen werden die Stäbchen mit einer Zange an ihrem unteren Ende zusammengedreht und der über das Kölbchen herausragende Teil abgeschnitten. Zuvor aber wird die Pfeife, solange die Zange noch das untere Ende des Kölbchens festhält, um ihre Achse gedreht. Überfängt man nun noch mit farblosem Glase und bläst hierauf in gewöhnlicher Weise auf, so erhält man einen in seiner Wandung von opaken Fäden in schraubenförmigen Windungen durchzogenen Gegenstand.

Irisierendes Glas zeigt schöne in Regenbogenfarben schillernde Oberfläche. Es wird erhalten, wenn das rotglühende Glas den Dämpfen von Zinnchlorid, das mit Baryum-, Strontium-, Kupfer-, Wismuthnitrat, Eisenchlorid, Titanchlorid usw. vermengt ist, aussetzt. Nach Weißkopf, dem Erfinder dieser Art des Irisierens, ist eine Mischung zu verwenden von 2 Tl. Zinnsalz, 1 Tl. Baryumkarbonat, 0,5 Tl. Strontiumkarbonat. Soll die Iris matt ausfallen, so setzt man den Irisiersalzen noch Arsenik zu. Irisierungen der Glasoberfläche lassen sich auch durch Lüster (S. 87) herstellen.

Optisches Glas. Über die durch die verschiedene chemische Zusammensetzung bedingten Eigenschaften der optischen Gläser war schon früher (S. 14) die Rede. Aber gerade die bei diesen Gläsern verlangten Eigenschaften hängen auch sehr vom Schmelzprozeß ab. Diesem ist daher außerordentlich hohe Sorgfalt zuzuwenden, damit man ein vollkommen durchsichtiges und fehlerfreies, homogenes Glas ohne Streifen, Schlieren und Bläschen erhält. Es wird daher bei der Herstellung des optischen Glases ein besonderer Kunstgriff angewendet, der schon das Geheimnis Guinands bildete: das Rühren des lauter geschmolzenen Glases. Es geschieht dieses im Prinzip noch ebenso wie zu Frauenhofers Zeiten. Der Schmelzofen für optisches Glas enthält gewöhnlich nur einen Hafen. Das Gemenge wird niedergeschmolzen, geblasen und geläutert wie bei anderem Glase. Mit der Läuterung setzt aber noch eine neue Operation ein. Unter Steigerung der Temperatur wird mittels eines eisernen Hakens ein hohler Tonzylinder im geschmolzenen Glase langsam umherbewegt, wodurch

dasselbe möglichst homogen und schlierenfrei erhalten wird. Das Glas wird durch eine kleine Probeentnahme kontrolliert und das Rühren unter allmählicher Abkühlung noch einige Stunden fortgesetzt. Das Glas wird nicht aus dem Hafen ausgearbeitet, sondern Schmelzgefäß samt Inhalt wird aus dem Ofen genommen und in einem zweiten Ofen, nachdem es etwas erkaltet ist, langsam abgekühlt, wobei Topf und Glas in Stücke zerspringen. Mit Hammer und Meißel wird das Glas noch weiter zerkleinert und die guten Stücke ausgesucht. Diese werden in viereckigen Chamotteformen soweit erwärmt, daß das Glas erweicht und sich der Form anschmiegt. Um nun ein vollkommen spannungsfreies Glas zu erhalten, wendet Schott die sog. Feinkühlung an. Die in der Chamotteform gesenkten Glasstücke werden je nach der Glasart von 600° oder 450°, d. h. der Temperatur, bei welcher das Glas noch vollkommen spannungsfrei ist, in einer Zeit von drei bis sechs Wochen, ja sogar bis zu drei Monaten ganz langsam und gleichmäßig auf 350° abgekühlt, bei welcher Temperatur die Teilchen ganz unbeweglich geworden sind. Nach dieser Feinkühlung werden die Glasstücke auf ihre optische Brauchbarkeit untersucht, indem sie auf zwei einander gegenüberliegenden Seiten angeschliffen werden und das Verhalten des Glases im polarisierten Lichte mittels eines Nikolschen Kalkspatprismas[1]) beobachtet wird. Die brauchbaren Glasstücke werden hierauf zu Linsen verschliffen. Zur Herstellung der Objektivscheiben für Riesenfernrohre wird das Glas aus dem Hafen zu einer großen, durch einen Ring begrenzten Scheibe ausgegossen und wie oben der Feinkühlung unterworfen.

Hartglas (Vulkanglas, elastisches Glas, verre trempé) wurde zum erstenmal im Jahre 1874 von de la Bastie hergestellt und machte damals kolossales Aufsehen. Es wird erhalten durch plötzliches Abkühlen glühenden Glases auf eine bestimmte Temperatur, wobei es sehr merkwürdige Eigenschaften bekommt. Plötzlich abgekühltes Glas verliert seine Sprödigkeit und Zerbrechlichkeit, ist widerstandsfähig gegen Schlag, Stoß und Temperaturwechsel. Ein Hartglasbecher kann auf den Boden geworfen werden, ohne daß er springt. Nachteile dieses Glases sind jedoch, daß es mit dem Diamanten sich nicht schneiden läßt und daß es beim Auritzen in lauter kleine Splitter zerspringt. Die Härtung erfolgt, indem das Glas auf Rotglut erhitzt wird und in diesem Zustande plötzlich in ein Öl- oder Fettbad von bestimmter Temperatur getaucht wird, wo man es ganz langsam auf gewöhnliche Temperatur abkühlen läßt. Die Höhe der Temperatur, auf welche das Glas erhitzt werden muß, sowie die Temperatur des Ölbades sind von der Größe und Wandstärke und der Zusammensetzung des Glases abhängig. Bleigläser erfordern eine niedrigere Temperatur, nämlich von 60—130°, während für Natronkalkgläser Temperaturen von 150—315° erforderlich sind.

---

1) Zschimmer, Die Glasindustrie in Jena S. 117 (1909).

Das Hartglas verdankt seine Eigenschaften den Umständen, daß das hocherhitzte Glas plötzlich soweit abgekühlt wird, daß zwar die entstandene Druckspannung der äußeren Schichten große Bruchfestigkeit bedingt, daß dagegen die Dehnungsspannungen der inneren Partien nicht bis zu einem Zerspringen des Glases gesteigert werden. Ist die Temperatur des Bades zu gering, so überwiegen die Dehnungsspannungen und der Gegenstand springt dann oft ohne jede äußere Veranlassung, wobei die Bruchstücke explosionsartig umhergeschleudert werden.

Siemens härtet sein Glas auf etwas andere Weise als de la Bastie. Er umgeht die Verwendung des leicht entzündlichen Fettbades. Die Härtung erfolgt hier in Formen, in welche das plastische Glas eingepreßt wird, so daß also Fabrikation und Härtung miteinander verbunden sind. Die hier verwendeten Formen werden aber zum Unterschiede von denen der gewöhnlichen Preßglasfabrikation auf einer bestimmten höheren Temperatur gehalten, abhängig wiederum von der Wandstärke und der Zusammensetzung des Glases. Auf ähnliche Weise härtet Siemens Tafeln, Spiegelglas und Gußplatten zwischen erhitzten Tonplatten. Diese Tafeln, welche z. B. für Straßenlaternen dienen, können natürlich nicht mit dem Diamanten geschnitten werden.

Das Verbundglas von Schott weist gewisse Vorteile des Hartglases, wie Bruchfestigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturwechsel auf, ohne dessen Nachteile in demselben Maße zu besitzen. Dieses Glas wird hergestellt durch Übereinanderschmelzen zweier Glasschichten von verschiedenem Wärmeausdehnungskoeffizienten. Hauptbedingung ist dabei die richtige Anpassung der Stärke beider Gläser an die Differenz der Ausdehnungskoeffizienten (S. 17).

Quarzglas. Große Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturwechsel besitzt auch das Quarzglas, welches aber kein eigentliches Glas ist, sondern lediglich aus geschmolzenem Bergkristall oder Quarzsand gefertigt ist. Die Erweichungstemperatur des Quarzes liegt bei ca. 2300°. Es bereiteten daher anfangs die Gefäße, in denen Quarz geschmolzen werden konnte, große Schwierigkeiten. Es ließen sich ursprünglich nur Gefäße aus metallischem Iridium verwenden. W. C. Heräus ersetzt nach D. R. P. Nr. 179 520 die sehr teueren Iridiumgefäße durch solche aus gebrannter Zirkonerde, welche erst um einige hundert Grad höher schmilzt als Bergkristall und von schmelzender Kieselsäure nicht im geringsten angegriffen wird. Quarzglas wird in elektrischen Öfen geschmolzen. Die Ausarbeitung erfolgt in kleinen Tiegeln bei der Hitze des Sauerstoffgebläses. Dieser Umstand bringt es mit sich, daß nur kleinere Gegenstände aus vollkommen geschmolzenem, also durchsichtigem Quarzglas hergestellt werden können, wie Reagierzylinder, Bechergläser, kleinere Tiegel und Schalen, Dreiecke als Tiegelhalter, Röhren, Stäbe u. dgl. Größere Gefäße (bis zu 50 l Inhalt) können nur aus unvollkommen durchgeschmolzenem Quarz, welcher noch zahlreiche Luftbläschen eingeschlossen enthält und daher nur

durchscheinend ist, und das Aussehen von Milchglas hat, hergestellt werden. Die Undurchlässigkeit dieses Glases für Gase ist daher namentlich in höheren Temperaturen keine sehr gute.

Quarzglas kann nicht abgesprengt werden, da wegen des geringen Ausdehnungsvermögens (ca. 1/7 von dem des Glases) desselben beim einseitigen Erhitzen keine Spannungsdifferenzen auftreten. Es muß also immer abgeschliffen werden. Seine große Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturwechsel ermöglicht indes mannigfache Anwendungen. Zum Glühen gebrachte Quarzglasschalen ertragen plötzliches Eintauchen in kaltes Wasser. Weitere gute Eigenschaften des Quarzglases zu dessen Verwendung für Laboratoriumszwecke sind sein hoher Schmelzpunkt und seine Widerstandsfähigkeit gegen Säuren. Es vermag in vielen Fällen Platin zu ersetzen, vor dem es den Vorzug größerer Billigkeit hat. Das Glühen von Substanzen dauert aber in Quarzgefäßen wegen der geringeren Leitfähigkeit desselben etwas länger.

Eine für optische Zwecke sehr wertvolle Eigenschaft des Quarzglases ist seine Durchlässigkeit für ultraviolette Lichtstrahlen und daraus folgend seine Verwendung zur Herstellung von bestimmten Linsen, bei der Quecksilberdampflampe und bei der Zicklerschen lichtelektrischen Telegraphie, welche in der Hauptsache auf der Eigenschaft der ultravioletten Strahlen, elektrische Entladungen auszulösen, beruht. — Wegen des hohen Schmelzpunktes des Quarzglases wird vielfach an dessen Stelle das für ultraviolette Strahlen ebenfalls durchlässige Jenaer Uviolglas verwendet, so z. B. in der Uviolquecksilberlampe, wenn es sich um Heilung von Hautkrankheiten, sowie zum Einleiten chemischer Reaktionen durch künstliche Lichtquellen, wie zum Bleichen von Leinöl nach dem Gentheschen Verfahren handelt. Die Verwendung von UV-Glas in der Astrophotographie ist durch die Wirkung des ultravioletten Lichtes auf die photographische Platte veranlaßt. Es gibt eine große Zahl von Sternen, welche wenig sichtbares, hingegen viel ultraviolettes dunkles Licht aussenden. Photographiert man nun solche Sterne durch ein Fernrohr mit Linsen aus Uviolglas, so können sie auf der photographischen Platte sichtbar gemacht werden. In der Tat sind auf diese Weise eine Unzahl von Sternen entdeckt worden.

Die Anwendung des Euphosglases dagegen beruht auf dem Absorptionsvermögen desselben für ultraviolette Strahlen. Es ist geeignet, das Auge vor der Einwirkung dieser Strahlen, an denen z. B. das Licht der Quecksilberdampflampe reich ist, zu schützen. Euphosglas soll ferner die Möglichkeit bieten, schmerzhafte Hauterkrankungen, wie Sonnenbrand und Gletscherbrand, zu verhindern.

9. Glasmalerei.

Die Glasmalerei wird in zwei Hauptklassen eingeteilt. Bei der musivischen Malerei wird ein Bild durch Aneinanderreihen entsprechend zugeschnittener farbiger Hüttengläser zusammengesetzt, während bei der eigentlichen Glasmalerei das Bild mit dem Pinsel auf das Glas aufgemalt wird. Oft werden beide Gattungen vereinigt, so daß ein Bild teils aus in der Masse gefärbten, teils aus wirklich bemalten Gläsern mosaikartig zusammengesetzt wird. Die Glasmalerei, deren Charakteristik es ist, gerade im durchfallenden Lichte am schönsten zu wirken, entwickelte sich erst, als durch Einführung der Glasfenster die für sie günstigen Bedingungen geschaffen waren. Während die ursprüngliche Glasmalerei eine musivische Arbeit war, begegnen wir im 11. Jahrhundert den ersten Anfängen der eigentlichen Glasmalerei durch die Verwendung des sog. „Schwarzlotes", einer aus Kupferasche und Eisenhammerschlag und blauem und grünem Bleiglase zusammengesetzten bräunlich-schwarzen Deckfarbe, womit der Maler die Konturen der Zeichnung zog und sie durch Schraffierung schattierte. Im 15. Jahrhundert, der Blütezeit der Malerei, verfügte der Glasmaler neben dem Schwarzlot auch über eine rote Farbe aus Eisenhammerschlag, Goldglätte, Gummi und Rötelstein, dann über Blau aus Zaffer und Smalte, über Grün aus Kupferasche und endlich über das Kunstgelb aus Silberoxyd. Außerdem kam die Verwendung von Überfangglas, welches teilweise durchgeschliffen und an dieser Stelle nachträglich mit einer Farbe versehen wurde, der Malerei zugute. Im 19. Jahrhundert wurde die gänzlich verloren gegangene Kunst, auf Glas wirklich zu malen, zum zweiten Male erfunden. Das Farbenmaterial der Glasmalerei bilden somit teils die farbigen Gläser selbst, teils die sogen. Schmelz- oder Emailfarben. Die Farbgläser sind schon in einem früheren Abschnitte (S. 69) behandelt; es kommen daher nur mehr die Schmelzfarben, d. h. die Materialien der eigentlichen Glasmalerei in Betracht.

Die Schmelzfarben enthalten als färbendes Prinzip gleichfalls Metalloxyde oder Verbindungen derselben, während die Vereinigung dieser letzteren mit dem Glas durch gewisse glasartige Verbindungen vermittelt wird, welche bei hoher Temperatur in Fluß geraten und dem Farbstoff sowohl Glanz verleihen als ihn auch mit der Grundlage fest verbinden. Die Glasmalerei ist also eine enkaustische Malerei. Wegen der erforderlichen hohen Temperatur ist die Zahl der hierzu brauchbaren Farbkörper gegenüber der Öl- und Aquarellmalerei eine beschränkte.

Bei den Schmelzfarben[1]) unterscheidet man zwei Gruppen, solche, bei denen der Farbstoff nicht im Flußmittel gelöst, sondern nur beigemengt enthalten ist, sie sind also undurchsichtig

1) F. Hermann, Glasmalerei.

oder nur durchscheinend (Emailfarben-Glasmalerfarben), bei anderen ist der Farbstoff gelöst, sie sind also leichtflüssige farbige Gläser (farbige Emails-Glasmalerflüsse). Sie sind durchsichtig (Transemails), können aber auch durch Zusatz von Zinnasche oder Zinkoxyd usw. getrübt sein (Opemails).

Das Flußmittel für Goldpurpur oder Karminfarbe wird erhalten durch Zusammenschmelzen von 4 Tl. Quarz, 3 Tl. Mennige und 6 Tl. Borax. Für alle übrigen Farben ist ein Flußmittel verwendbar, erhalten durch Zusammenschmelzen von 2 Tl. Quarz, 6 oder 9 Tl. Mennige, 1 Tl. Borax. Mit dem fein pulverisierten Flußmittel werden dann die betreffenden Farbkörper innig gemischt und je nach der größeren oder geringeren Leichtigkeit, mit welchen sie mit jenem die zur Erzeugung des gewünschten Farbtones erforderlichen Verbindungen eingehen, entweder in diesem Zustande verwendet, oder bis zum Sintern oder völligen Schmelzen erhitzt, worauf die Fritte oder Schmelze fein pulverisiert wird. Zu denjenigen Farben, welche nicht mit dem Flußmittel durchgeschmolzen werden, gehören z. B. Eisenoxyd, Chromoxyd, Goldpurpur, Iridiumoxyd, welche an und für sich schon Farbe aufweisen oder durch Schmelzen verändert würden. Kobaltoxyd und Kupferoxyd erhalten die charakteristische Färbung erst durch Verbindung mit Kieselsäure, Borsäure, Phosphorsäure, werden daher erst mit dem Flußmittel durchgeschmolzen. Auf nassem Wege durch Fällen und nachträgliches Vorglühen oder durch Schmelzen erhaltene Silikate, Borate, Phosphate können natürlich ohne weiteres mit Flußmittel verwendet werden. Gefrittet werden solche Farben, welche bei einer bestimmten, nicht sehr hohen Temperatur die gewünschte Farbe entwickeln, während durch vollständiges Durchschmelzen die Farbe verändert oder zerstört würde.

Die Schmelzfarben werden fein pulverisiert, mit Terpentinöl und Dicköl angerieben und mit dem Pinsel auf das Glas aufgetragen, hierauf in einer Chamottemuffel geschützt vor Dämpfen und Rauch soweit erhitzt (auf Rotbraun bis Kirschrotglut, ca. 800°), bis die Farben glänzend werden, d. h. bis sie geschmolzen sind, und nach darauffolgendem langsamen Erkalten am Glase haften bleiben. Der Ausdehnungskoeffizient der Schmelzfarben darf nicht zu sehr abweichend sein von dem des Glases, weil sich sonst die Farbe abblättert. Handelt es sich um Eindecken größerer Flächen, so wird die Farbe in feinst gemahlener Form durch Luftdruck zerstäubt und auf die zu verzierenden Körper aufgeblasen (Aërograph). Bei Massenerzeugnissen wird die Farbe auch in der Manier der Abziehbilder auf das Glas übertragen.

Schwarze Schmelzfarben erhält man aus einem Gemenge von 2 Tl. Kupferoxyd und 1 Tl. Flußmittel oder von 1 Tl. Kupferoxyd, Eisenoxydul und Braunstein mit 3 Tl. Flußmittel. Als weitere Oxyde

für Schwarz kommen Kobaltoxyd, Iridiumoxyd in Betracht. Ein sehr tiefes Schwarz gibt z. B. Iridiumoxyd $1^1/_4$ mit 3 Tl. Flußmittel einfach gemischt. Dünn aufgetragen geben diese Farben graue Töne.

Weiße Schmelzfarben liefern Knochenasche oder Zinnasche mit 2—6 Tl. Flußmittel vermengt.

Blau liefert Kobaltoxyd (5 Tl. Kobaltoxyd mit 12 Tl. Quarzsand, 22 Tl. Mennige, 12 Tl. Borax zusammengeschmolzen und fein verrieben). Blau von vortrefflichem Glanze liefert eine Verbindung, von Kobaltoxyd mit Tonerde, mit der 3fachen Menge Flußmittel vermengt, welche sich durch Zinkoxyd noch weiter abtönen läßt.

Gelb liefert Uranoxyd (mit 3 Tl. Flußmittel verrieben), antimonsaures Bleioxyd, Neapelgelb (mit 1 Tl. Flußmittel verrieben). Durchsichtiges, sehr leuchtendes Gelb, das Kunstgelb der Alten, wird mit Silberoxyd erzeugt. Es handelt sich aber hier nicht um ein Aufschmelzen einer Silberverbindung, sondern um ein oberflächliches Eindringen derselben in das Glas und dadurch bedingte Gelbfärbung. Dieses Lasieren oder Gelbätzen wird folgendermaßen ausgeführt. Silberoxyd, Silberchlorid oder Silbersulfid wird mit etwa der 10fachen Menge eines indifferenten Pulvers, z. B. geglühter gelber Erde, Ton oder Eisenoxyd, vermengt, mit Wasser und Gummi fein verrieben und mit dem Pinsel auf die Stellen des Glases, welche gefärbt werden sollen, aufgetragen. Nach dem Trocknen wird das Glas in der Malermuffel auf Rotglut erhitzt und nach dem Erkalten die auf das Glas aufgetragene Mischung weggewaschen. Je nach dem Silbergehalt des aufgetragenen Pulvers und je nach der Dauer des Brandes ist dann das Glas oberflächlich mehr oder weniger intensiv gelb bis rotbraun gefärbt. Nach Zsigmondy geht das Silber als Metall nicht oder nur äußerst schwierig in das Glas über, leicht jedoch als Oxyd. Ist letzteres vom Glase aufgenommen, so wird es je nach der Zusammensetzung des Glases mehr oder weniger reduziert und wirkt dann färbend.

Grüne Schmelzfarben liefern: 1 Tl. Kupferoxyd mit 4 Tl. Kristallglas und 1 Tl. Mennige geschmolzen, abgeschreckt und zerrieben; chromsaures Bleioxyd (mit Flußmittel aus 2 Tl. Quarz, $5^1/_2$ Tl. Mennige, 3 Tl. gebranntem Borax verschmolzen usw.), Chromoxyd (mit 4 Tl. Flußmittel verrieben) ev. mit 2 Tl. Zinkoxyd geschönt, ferner 1 Tl. Kupferoxyd, $1^1/_2$ Tl. Eisenoxyd mit 6 Tl. Flußmittel geschmolzen oder Chromoxyd, Kobaltoxyd und Alaun.

Die roten Schmelzfarben werden größtenteils aus Eisenoxyd erhalten, welches je nach den Mitteln, welche zu seiner Auflösung und Abscheidung angewendet wurden und je nach der stärkeren oder schwächeren, längeren oder kürzeren Einwirkung des Feuers sehr verschiedene Nuancen von Orange zu Rot zu Violett gibt. Je höher die Temperatur, desto kräftiger ist der Ton. Auf 1 Tl. Farbstoff treffen 4 Tl. Flußmittel. Rosenroter, glänzender Purpur, Karmin und violette Farben werden mit dem Cassiusschen Goldpurpur erhalten,

der entsteht, wenn man zu einer salpetersäurefreien Goldchloridlösung Zinnchlorürlösung unter bestimmten Bedingungen fügt. Je verdünnter die Gold- und Zinnlösung ist, desto schöner fällt der Purpur aus. Auch mit Tonerde und alkalischen Erden lassen sich solche Goldpurpure herstellen. Nach Untersuchungen von R. Zsigmondy[1]) ist der Cassiussche Goldpurpur nicht eine chemische Verbindung von Zinnsäure und Goldoxydul, wie Berzelius wegen der Homogenität und Ammoniaklöslichkeit desselben annahm, auch nicht ein Gemenge von metallischem Gold mit Zinnoxyd, wie andere vermuteten, sondern eine innige Mischung (Absorptions-Kolloidverbindung) von kolloidalem Gold und kolloidaler Zinnsäure, in welcher sich das Gold den Elektrolyten gegenüber nicht mehr wie kolloidales Gold, sondern so, als ob es „dem Molekül der Zinnsäure einverleibt" wäre, verhält. Für den Gebrauch wird Goldpurpur mit 30—100 Tl. Goldfluß verrieben. Mit steigendem Goldgehalte erhält man intensivere, schließlich stark ins Violette ziehende Karmintöne. Dunklen Karmin erhält man durch Zusatz von 4 Tl. Chlorsilber.

Eine andere Art von Rotfärbung der Glasoberfläche ist die Rotätze, welche ähnlich der Gelbätze erhalten wird. Das zu „rubinierende" Glas wird mit einer Mischung von 100 Tl. gelber Erde und 5 Tl. Kupferoxyd bestrichen und in gewöhnlicher Weise in der Malermuffel auf anhaltende Rotglut gebracht. Nach dem Erkalten wird der Überzug abgewaschen und das Glas weist infolge der Aufnahme von Kupferoxyd eine schmutzig gelbgrüne Farbe auf. In einer eisernen Muffel wird das Glas zum zweiten Male auf Rotglut erhitzt und reduzierenden Gasen ausgesetzt, worauf die rote Farbe auftritt. Es ist dieses dieselbe Färbung, welche man manchmal in Verbrennungsröhren bei der organischen Analyse beachten kann.

Braune Schmelzfarben erhält man mit Mischungen der Oxyde des Eisens, Mangans und Zinks, Kobalts und Nickels, welche mit dem Flußmittel bis zur Entstehung der gewünschten Nuancen gefrittet oder geschmolzen werden.

Violette Schmelzfarben liefert Braunstein oder ein Gemenge von Braunstein und Schmalte (mit 6 Tl. Fluß verschmolzen).

Durch Zusatz von $^1/_{10}$ ihres Gewichtes Zinnoxyd können die durchsichtigen Schmelzfarben opak erhalten werden, d. h. in farbigen Opemails verwandelt werden.

Die Emails, durchsichtige oder opake Schmelzgläser finden nicht bloß in der Glas- und Porzellanmalerei Verwendung, sondern auch in Verbindung mit Metallen für Kunstgegenstände und Schmucksachen.

Man stellt z. B. einen farblosen Fluß her aus 48,5 Tl. Kieselsäure, 39,4 Tl. Bleioxyd, 12,1 Tl. Kaliumoxyd und versetzt 100 Tl. dieses

1) R. Zsigmondy, Über Kolloide (1907) S. 29.

Flusses mit 12,5 Tl. Borax, 12,5 Tl. Kobaltoxyd, wodurch man ein durchsichtiges, blaues Email erhält. 100 Tl. Fluß mit 6,8 Tl. Borax und 12,5 Tl. Kupferoxyd liefert grünes Email.

Man unterscheidet freies Email (Limoges, Hochemail), wenn es auf die glatte Metallfläche aufgetragen wird, und gebundenes Email, wenn die Farben zwischen aufgelöteten Metallstreifen oder in die gravierten Gruben der Metallplatte eingetragen und eingeschmolzen werden: Zellenschmelz oder email cloisonné und Grubenschmelz oder email champlevé. Als Emailkünstler genießen die Japaner den größten Ruf.

Seit Anfang des vorigen Jahrhunderts hat sich die Emailfabrikation, wobei allerdings ein Email von etwas anderem Charakter zu verstehen ist, zu einem eigentlichen Industriezweige entwickelt, seitdem man nämlich gelernt hat, Email nicht bloß für künstlerische Verzierung, sondern auch als schützenden Überzug von Metallen zu verwenden. Anfangs bereitete das Emaillieren von Metallgeräten wegen der verschiedenen Ausdehnung des Schmelzglases und des Metalles große Schwierigkeiten. Das sorgfältig von Rost gereinigte Eisen- oder Blechgeschirr wird gewöhnlich zuerst mit der sogenannten Grundmasse überzogen, welche eine Oxydation des Eisens während des Einbrennens verhindert und außerdem gebildetes Eisenoxyd auflöst. Auf das Grundemail wird die je nach den Verwendungszwecken des Geschirrs bleihaltige oder bleifreie Deckmasse aufgeschmolzen.

Ein sehr haltbares, durchsichtiges, bleihaltiges Email, welches sich beliebig färben läßt, ist folgendes:

Kieselsäure	47,1
Bleioxyd	30,8
Natriumoxyd	18,5
Borsäure	3,6

Bleifreie Deckemails sind folgende:

Kieselsäure	52,1	52,5	36,7
Borsäure	14,0	14,0	14,0
Zinnoxyd	15,4	—	—
Natriumoxyd	18,5	18,5	18,5
Knochenasche	—	7,7	30,8

Das zinnfreie Email kann auch ohne Grundmasse auf das Metall aufgeschmolzen werden, während zinnhaltiges Email zur Verhütung der Reduktion des Zinnoxydes durch Metall ein Grundemail erfordert. Für bleifreie Emaille wird als Grundemail gewöhnlich nur eine Fritte von Quarz und Borax verwendet, welche mit Quarz, Feldspat und Kaolin vermahlen wird.

Als Trübungsmittel für Emaille werden in neuerer Zeit an Stelle des teuren Zinnoxydes und der etwas schwach deckenden Knochenasche Titandioxyd (10%) und Zirkondioxyd verwendet, außer-

dem auch Antimonverbindungen, welche indes schwer blei- und arsenfrei zu erhalten sind.

Deutschland beschäftigt in der Emailfabrikation ca. 25000 Arbeiter, Österreich-Ungarn über 17000. Der Wert der in Deutschland produzierten Emailwaren im Gewichte von 1000000 Dztr. beträgt ungefähr 70 Millionen Mark.

Außer den Schmelzfarben werden in der Glasmalerei noch Metall- und Metalllüsterfarben verwendet. Für erstere kommen nur die in hoher Temperatur sich nicht oxydierenden Edelmetalle, Gold, Silber und Platin, in Betracht. Dieselben müssen in Form feinsten Pulvers angewendet werden. Zu diesem Zweck wird Gold aus einer Goldchloridlösung mit Eisenvitriol, salpetersaurem Quecksilberoxydul oder mit Oxalsäure gefällt und der erhaltene Niederschlag aufs sorgfältigste ausgewaschen. Silber wird aus seiner Lösung durch metallisches Kupfer abgeschieden oder als gefälltes Silberkarbonat verwendet, welches beim Einbrennen sofort in metallisches Silber übergeht. Die Verwendung von Silber ist sehr zurückgegangen, da es sich gegen Schwefelverbindungen nicht genug haltbar erwiesen hat. Der Silberton wird heute mittels Platin und Gold hergestellt. Platinpulver erhält man durch Glühen von Platinsalmiak, der behufs feinerer Verteilung mit Kochsalz verrieben wird, und Auswaschen mit heißem Wasser. Die Metallpulver können auch auf mechanischem Wege durch Verreiben der Blattmetalle erhalten werden und heißen dann Muschelmetalle. Als Fluß zur Befestigung der Metalle mit dem Glase dient getrocknetes, basisch salpetersaures Wismuthoxyd, das mit $1/_{12}$ Boraxglas versetzt ist. Auf 100 Tl. Metall verwendet man 6—10 Tl. Fluß. Die bei hoher Temperatur eingebrannten Metalle kommen matt aus dem Feuer und müssen noch mit Achat und Blutstein poliert werden, wodurch die Metalle dicht werden und ihre Farbe zum Vorschein kommt.

Eine gleich glänzende, aus der Muffel kommende, aber weniger gut haltbare Vergoldung des Glases erhält man mittels einer Lösung von Gold in Schwefelbalsam und Lavendelöl und basisch salpetersaurem Wismuth als Fluß.

Noch geringere Haltbarkeit weisen die Metalllüsterfarben auf, d. h. Metallüberzüge in so dünner Schicht, daß sie nur mehr die Farben dünner Blättchen aufweisen, also dem Glase schillernde Oberfläche verleihen. Sie sind ähnlich zusammengesetzt wie die Glanzmetalllösungen. Harzsaure Metalle, Resinate, hergestellt auf nassem Wege durch Fällen einer Metallsalzlösung mit Harzseife (Natriumresinat) oder auf pyrogenem Wege durch Zusammenschmelzen von Kolophonium mit Metalloxyden oder Salzen, werden mit harzsaurem Wismuth in Terpentinöl gelöst, auf das Glas aufgetragen und eingebrannt.

10. Substanznehmende Bearbeitung des Glases.

A. Schleifen und Polieren.

Das schon bei der Spiegelglasfabrikation (S. 62) erwähnte Schleifen und Polieren hat lediglich den Zweck, die ganze Oberfläche der Glasscheiben vollkommen gleichmäßig und eben zu machen, während durch das im folgenden beschriebene Schleifen auf dem Kristallglase verschiedenartige Zeichnungen behufs Verzierung hervorgebracht werden. Das Wesen des Prozesses ist in beiden Fällen das gleiche, die Apparate dagegen sind verschieden. Soll in irgend ein Hohlglas ein Ornament eingeschliffen werden, so drückt der Schleifer das Glas gegen die stumpfe, scharfe oder zugespitzte Kante eines rotierenden Eisen- oder Steinrades, auf welches aus einem darüber hängenden, trichterförmigen Gefäße Wasser mit Schleifpulver herabtropft, und bewegt das Glas in gewünschter Richtung weiter, wodurch auf dem Glase Vertiefungen entstehen. Das Schleifen des Glases zerfällt in drei Abschnitte. Durch das sogenannte „Reißen“ oder Rauhschleifen mit Scheiben aus Eisen oder Stein und grobkörnigem Sand als Schleifmittel werden die Vertiefungen aus dem Glase herausgearbeitet. Diese aber sind noch rauh und matt und werden durch das Feinschleifen mit Scheiben aus Stein und feinem Sand oder Schmirgel geglättet. Den ursprünglichen Glanz erhält das Glas in diesen vertieften Stellen erst wieder durch das Polieren, wozu Räder aus Holz oder Kork, mit Zinkweiß, Zinnasche, Eisenoxyd oder dem beim Rauh- und Feinschleifen abfallenden ganz feinkörnigen Sande, dem sogenannten Schlamm als Poliermittel dienen. Je nach dem zu erfüllenden Zwecke verwendet man horizontale (Eckenschliff) oder vertikale (Musterschliff) rotierende Schleifscheiben. In letzterer Zeit sind Maschinen zur automatischen Durchführung des Schleifprozesses vielfach in Gebrauch gekommen. Es können durch dieselben z. B. Becher, Karaffen, Kelche u. dgl. ringsum gleichmäßig fazettiert werden. In neuerer Zeit sucht man die Schleifkosten teilweise dadurch zu umgehen, daß man matt geschliffenen Flächen durch oberflächliches Verschmelzen (Verbrennen) „Feuerpolitur“ gibt oder daß man sie mit sogenannter Poliersäure glänzend ätzt (siehe Ätzen von Glas); andererseits wird das Vorschleifen dadurch umgangen, daß man Gläser in Formen mit bestimmtem Muster preßt und dann behufs Erzielung scharfer Kanten und glatter, glänzender Fläche noch nachschleift.

Für sehr feine Zeichnungen und Linien, z. B. zur Verzierung des Glases mit Wappen, Figuren, Blumen, Buchstaben usw., bedient sich der Glasschneider, auch Glasgraveur genannt, kleiner scharfkantiger Räder aus Kupfer von der Größe eines Stecknadelkopfes bis zum Durchmesser von 10 cm. Als Schleifmittel dienen vor-

schiedenkörnige Schmirgelsorten. Das Polieren erfolgt hier ebenfalls mit Rädchen aus Blei, Holz oder Kork unter Verwendung von feinstem Schmirgel, Antimonoxyd und Zinnasche (sog. Abzug), oder feinstem Schlamm als Poliermittel.

Das Einritzen von Zeichnungen mittels des Diamanten wird jetzt nur noch selten angewendet.

Eine eigenartige Methode der nachträglichen Glasbearbeitung verdanken wir dem Amerikaner Tilghman, welcher am Meeresstrand die Wahrnehmung machte, wie Fensterscheiben durch den vom Winde gegen dieselben geschleuderten Sand mattiert wurden. Die Beobachtung führte zur Konstruktion des Sandstrahlgebläses, wobei durch einen starken Luftstrom oder durch einen Dampfstrahl gegen das Glas, das mattiert werden soll, Sand oder Schmirgel geschleudert wird. Jedes Körnchen Sand macht eine kleine Vertiefung in das Glas, so daß nach 10—15 Minuten der dem Sandstrahl ausgesetzte Teil des Glases gleichmäßig matt erscheint oder sogar durchlöchert wird. Wird das Glas stellenweise mit einem weichen Gegenstande, wie Öl- und Leimfarben, Pflanzenblätter, Spitzengewebe oder Schablonen aus Papier, Kautschuk oder Metall bedeckt, so erhält nur die freigelassene Glasfläche ein mattes Muster; Reservagen können auch auf dem Weg des Umdruckes auf das Glas aufgetragen werden. Bei neuerer Konstruktion wird der Sand durch Luftverdünnung angesaugt. Die lästige und gesundheitsschädliche Staubentwicklung ist dadurch vermieden.

Durch das oberflächliche Abspringen von größeren Glasteilchen entsteht das Eisblumenglas. Man bestreicht ein rauh mattiertes Glas mit gutem Leim, auch Hausenblase oder Spiritusgelatine, läßt es an einem zugigen Orte trocknen, bis der Fingernagel auf dem Leim keinen Eindruck mehr hervorzubringen vermag, und setzt es dann (durch Stellen an die Sonne oder an den warmen Ofen) einer Temperatur von 40—50° aus. Der Leim zieht sich zusammen und bekommt Risse, springt ab und reißt dabei infolge seiner großen Anhaftungskraft Glasteilchen mit. Es entstehen dadurch auf dem Glase farnkraut- oder eisblumenähnliche blanke Gebilde, deren Wirkung namentlich auf farbigen Überfangsgläsern noch erhöht wird.

Ein Lostrennen von Glasteilchen entsteht auch, wenn man ein Glas mit leicht schmelzbarem, grobkörnigem Glaspulver bestreut, dieses in der Muffel aufschmilzt und dann rasch abkühlt, wobei die Glaskörner abspringen und von der Unterlage Glassplitterchen mitreißen, so daß auf der letzteren zahlreiche unregelmäßige Vertiefungen (Eisglas) entstehen.

B. Ätzen des Glases.

Die im Vorhergehenden beschriebenen substanznehmenden Bearbeitungen sind mechanische Operationen. Es lassen sich aber auch auf chemischem Wege Mattierungen und Vertiefungen auf dem Glase

anbringen. Im Jahre 1670 soll ein Nürnberger, Heinrich Schwanhardt, zum ersten Male beobachtet haben, daß das Glas angeätzt wird, wenn man es mit einer Mischung von Flußspat und Schwefelsäure behandelt. Aus diesem Jahre sind noch Tafeln erhalten mit erhabener Schrift und Verzierung auf geätztem Hintergrunde. Die Säure, die durch Schwefelsäure aus Flußspat ausgetrieben wird, nannte man Flußsäure und hielt sie anfangs für sauerstoffhaltig, bis Ampère im Jahre 1810 die Vermutung aussprach, daß diese Säure ähnliche Zusammensetzung habe wie die Salzsäure, daß sie nämlich eine Verbindung sei von Wasserstoff und einem bis dahin unbekannten Elemente, dem Fluor.

Ursprünglich wurde mit einem Gemenge von Flußspatpulver und Schwefelsäure oder mit gasförmiger Flußsäure geätzt. Die Technik des Glasätzens wurde nur vereinzelt von Glasmalern zum stellenweisen Beseitigen oder Abtönen von Überfang verwendet. Die ausgeätzten weißen Stellen wurden noch lasiert. Für die Industrie aber spielte die Ätztechnik so lange keine Rolle, als die Gewinnung der Flußsäure und die richtige Zusammensetzung des Decklackes noch Schwierigkeiten machte, dann namentlich so lange, als die dem Ätzen vorausgehenden Arbeiten, wie das Bemalen des Glases mit Lack oder das Radieren der Zeichnungen mühsam mit der Hand ausgeführt werden mußte. *Seitdem jedoch das Umdruckverfahren auch in die Glasindustrie eingeführt ist (seit Mitte des vorigen Jahrhunderts), so daß der Deckgrund in den feinsten Mustern in beliebiger Wiederholung auf das Glas mechanisch aufgetragen werden kann, hat das Glasätzen eine hochwichtige Bedeutung als Dekorationsmittel und nimmt immer größere Verbreitung an.* Heutzutage lassen sich auf diesem Wege in einfacher Weise sehr hübsche Verzierungen auf dem Glase anbringen, wodurch überhaupt viele Gläser sich erst rentabel verkaufen lassen.

Die Ätzung des Glases beruht auf der Auflösung bez. Zersetzung von Kieselsäure und Silikaten durch Flußsäure. Kieselsäure wird von Flußsäure aufgelöst unter Bildung von gasförmigem Fluorsilicium und Wasser:

$$SiO_2 + 4\,HF = SiF_4 + 2\,H_2O.$$

Das Fluorsilicium zersetzt sich jedoch bei Gegenwart von Wasser nach folgender Gleichung:

$$3\,SiF_4 + 4\,H_2O = 2\,H_2SiF_6 + Si(OH)_4.$$

Mit Silikaten der Zusammensetzung, wie sie in den im Glase vorhandenen am nächsten kommt, reagiert die Flußsäure in folgender Weise:

$$Na_2Si_3O_7 + 18\,HF = Na_2SiF_6 + 2\,H_2SiF_6 + 7\,H_2O.$$

In ähnlicher Weise zersetzen auch das saure Kalium- und Natriumfluorid sowie Fluorammonium das Glas:

$$Na_2Si_3O_7 + 14\,NaHF_2 = 3\,Na_2SiF_6 + 10\,NaF + 7\,H_2O.$$

Neutrales Fluorkalium und Fluornatrium greifen das Glas in der Kälte nur ganz langsam an, in der Rotglut dagegen rasch.

Die Art und Weise, wie beim Ätzen des Glases dessen Oberfläche dem Aussehen nach verändert wird, ist abhängig von dem Aggregatzustande und der Verdünnung des Fluorwasserstoffes. Gasförmige Fluorwasserstoffsäure mattiert das Glas, weil die beim Ätzen sich bildenden Verbindungen an den angegriffenen Stellen als mikroskopisch deutlich erkennbare Ablagerungen haften bleiben, was wegen der dadurch bewirkten diffusen Reflexion des Lichtes mattes Aussehen des Glases zur Folge hat. Auch durch konzentrierte Lösungen von sauren Fluoralkalien wird das Glas mattiert, indem die in kleinen Kriställchen (Abb. 17) sich absetzenden Fluoride bez. Siliko-

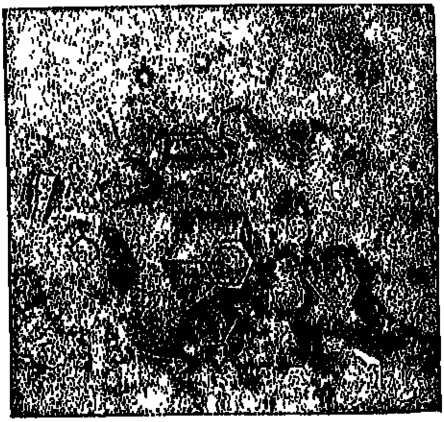


Abb. 17

450fache Vergrößerung einer mattgeätzten Glastafel.

fluoride einen partiellen Schutz der zu ätzenden Fläche bilden, wodurch diese ungleichmäßig angeätzt wird, also körnige Beschaffenheit erhält (Mattbad).

Eine eigentümliche Rauhung des Glases, so daß dasselbe wie befroren aussieht, verursacht hochprozentige Flußsäure, indem die beim Ätzen in derselben auftretenden ziemlich schwerlöslichen Fluorsalze sich unregelmäßig vom Glase ablösen, so daß dasselbe ungleichmäßig tief angefressen wird (Eisbad).

In mit Wasser stark verdünnter Flußsäure sind die beim Ätzen sich bildenden Fluorverbindungen zum Teil löslich, während die unlöslichen von der Flüssigkeit weggespült werden, weshalb in einem

solchen Bade die Oberfläche des Glases ganz gleichmäßig aufgelöst wird. Verdünnte Flußsäure liefert also mehr oder weniger vertiefte blanke Ätzung des Glases. Je verdünnter die Flußsäure ist, desto heller fällt die Ätzung aus. Außerdem hängt der Grad der Helligkeit von der Zusammensetzung des Glases ab. Die brillantesten Effekte lassen sich mit Bleiglas erzielen (Hellbad oder Tiefbad).

Nach Untersuchungen des Verfassers wird das Glas in eigentümlicher Weise geätzt in einem Bade, in welchem sich beim Ätzprozesse Gasblasen bilden. Die oben erwähnten Ätzbäder enthalten sämtliche Wasser. Das beim Ätzen sich bildende Fluorsilicium tritt in statu nascendi damit unter Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure und Kieselsäurehydrat in Reaktion. Setzt man indes hochprozentiger Flußsäure ein wasserentziehendes Mittel, z. B. konz. Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid in bestimmter Menge zu, so daß das beim Ätzen sich bildende Fluorsilicium kein Wasser zur Zersetzung vorfindet, also als Gas im flüssigen Bade auftreten muß, so lassen sich folgende drei eigenartige Erscheinungen beobachten:

1. Bilden sich beim Ätzen sehr viele Gasblasen, welche wirr durcheinander wirbeln, so wird matt geschliffenes Glas blank geätzt, so daß es wie poliert aussieht (Polierbad).

2. Steigen die Gasblasen regelmäßig und langsam an der Wand des Glases empor, so entstehen auf demselben vertiefte, dicht nebeneinander liegende Linien, welche sich der Form des Glases anpassen (Linienbad).

3. Bleiben aus irgend welchen Gründen die Gasblasen am Glase haften, so erhält dasselbe an dieser Stelle ein eigentümliches Matt.

Im folgenden soll etwas näher auf die einzelnen Ätzmethoden eingegangen werden.

Das Tiefbad stellt man her, indem man zu 1 Teil Handelsflußsäure je nach deren Konzentration und dem angestrebten Helligkeitsgrade der Ätzung 3—20 Teile Wasser setzt. Wegen der unbequemen Versendung der Flußsäure verfährt man oft so, daß man zu einer Lösung von Fluoralkalien in viel Wasser Salzsäure oder Schwefelsäure setzt, wodurch man ein Bad erhält, welches ebenso ätzt, wie verdünnte Flußsäure, allerdings bedeutend teurer kommt. Zum Aufbewahren der Flußsäure dienen Flaschen aus Guttapercha, Kautschuk oder Hartgummi und Blei. Die Ätzkästen bestehen aus Holz und sind innen ebenfalls mit diesen säurebeständigen Stoffen versehen. Diejenigen Stellen des Glases, welche nicht geätzt werden sollen, werden mit einem aus Wachs, Paraffin, Ceresin, Asphalt, Terpentin u. dgl. bestehenden Schutzanstrich (Deckgrund, Ätzgrund), welcher das Glas gegen den Angriff der Säure schützt, überzogen. Einen Deckgrund, mit dem sich sehr gut malen läßt, erhält man z. B. durch Zusammenschmelzen von 500 Teilen Asphalt, 200 Venez. Terpentin, 300 Kolophonium, 150 gelben Bienenwachs und Auflösen dieser Masse in 1000 Teilen Terpentinöl.

Soll das Glas nur durch vertiefte Linien oder Ciselèmuster verziert werden, so überzieht man das ganze Glas gleichmäßig mit einem Deckgrunde aus geschmolzenem Wachs und Terpentin und kratzt mit einer Nadel die Zeichnungen ein, so daß das Glas an dieser Stelle freigelegt und infolgedessen angeätzt werden kann. Sind die herzustellenden Verzierungen rein geometrische Gebilde, so braucht man deren Einzeichnung in den Wachsüberzug nicht mit der Hand vorzunehmen, sondern man kann diese durch geeignete Maschinen ausführen lassen. Die in dieser Technik behandelten Gläser heißen guillochiert. Die Gläser werden auf eine rotierende Scheibe gestellt, so daß sie sich fortwährend gleichmäßig drehen. Seitlich gegen die Gläser wirken Stifte, die mittels einer Maschine ebenfalls in Bewegung gesetzt werden, und im Vereine mit der drehenden Bewegung des Glases eine große Menge der verschiedensten mathematisch genauen Muster zu erzielen gestatten, wie Kreisbögen und Mäanderlinien. Die Gläser werden in einem Tiefbad, z. B. 1 Teil Flußsäure zu 3 Teilen Wasser, bis zur entsprechenden Tiefe geätzt. In neuerer Zeit macht der Guillochiermaschine der Pantograph Konkurrenz, der noch leistungsfähiger ist und es ermöglicht, daß man nicht nur die üblichen radialen Verzierungen, sondern auch Blumen, Blätter usw., selbst in Strichmanier ausgeführt, damit herstellen kann, wobei selbst bis 6 Zeichnungen auf einmal graviert werden. Nach dem Ätzen wird der Deckgrund mit Petroleum oder Steinkohlenteeröl erweicht und mit reinen, sandfreien Sägespänen abgerieben oder mit verdünnter Ammoniak- oder warmer Pottaschelösung weggespült.

Ätzungen von hohem künstlerischen Werte, wie Landschaftsbilder, Figuren u. dgl., lassen sich auf Überfanggläsern herstellen. Zu diesem Zwecke deckt man mit einem malfähigen Deckgrunde diejenigen Stellen des Überfangglases, welche die volle Farbe behalten sollen, ein und ätzt den farbigen Überfang bis zu einer bestimmten Tiefe ab, deckt nun wieder weitere Partien ein, ätzt weiter, wiederholt das Eindecken noch einige Male, bis schließlich nur mehr diejenigen Stellen des Glases frei sind, welche das unter dem Überfang befindliche Glas hervortreten lassen sollen. Auf diese Weise lassen sich eine Reihe von Tonabstufungen erzielen. — Nach einem anderen Verfahren wird das ganze Glas mit einer dünnen Lackschicht überzogen und auf dieselbe, sobald sie getrocknet ist, mit einer aus Kreide und Mohn- oder Nelkenöl bereiteten Farbe ein bestimmtes Ornament aufgemalt. Indem nun diese „Aushebefarbe" den Lack auflöst, läßt sich dieser an den mit Farbe bedeckten Stellen leicht entfernen und es kommt hier das blanke Glas zum Vorschein, das nun in gewöhnlicher Weise geätzt werden kann.

Ist ein und dasselbe Ornament auf einer Reihe von Gläsern anzubringen, so läßt sich das mühsame und zeitraubende Aufmalen desselben mit der Hand

auf einfache Weise dadurch umgehen, daß der Ätzgrund auf Seidenpapier gedruckt und von diesem auf das Glas übertragen wird. Zu diesem Zwecke werden diejenigen Partien der Zeichnung, welche auf dem Glase vertieft, also geätzt werden sollen, mit einer Lösung von Asphalt in Terpentin oder mit obigem Mallack auf einer mit Bimsstein tadellos polierten Stahlplatte eingedeckt und die freigelassenen Stellen mit einer Mischung von 1 Tl. konz. Salpetersäure und 4 Tl. gesättigter Lösung von chlorsaurem Kali in Wasser $^1/_2$—$^3/_4$ mm tief geätzt. An Stelle der teueren Stahlplatten kann man auch Zinkplatten nehmen. Dieselben nützen sich aber wegen geringerer Härte schneller ab. Zinkplatten werden geätzt mit Salpetersäure, welche mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt ist. Die vertieften Stellen werden nun mit sog. Umdrucklack vollgestrichen. Einen geeigneten Lack erhält man z. B. durch Zusammenschmelzen von 500 Asphalt, 500 Bienenwachs, 200 Stearin, 400 Kolophonium, 600 Venez. Terpentin und 500 Terpentinöl. Die erhöhten Stellen auf der Platte werden mittels eines Spachtels sauber von der Farbe gereinigt und hierauf ein starkes und gut geleimtes Seidenpapier über der Platte ausgebreitet. Läßt man nun die Platte durch eine Presse gehen, so haftet der Deckgrund auf dem Papier. Dieses legt man mit der Druckseite auf das zu ätzende Glas und drückt mit einem feuchten Ballen überall gleichmäßig an. Das Papier nimmt die Feuchtigkeit auf und läßt beim Abziehen den harzigen Ätzgrund am Glase haften. Hierauf folgt die Ätzung in gewöhnlicher Weise.

Als Deckgrund können auch Schablonen aus Papier, Blei oder Zinn dienen. Es wird dabei folgendermaßen verfahren: Gutes Papier wird mit geschmolzenem Paraffin getränkt, so daß es für die Säure undurchlässig wird, hierauf das betreffende Muster, ein Pflanzenblatt, eine Figur usw., aus dem Papier ausgeschnitten oder mit dem Ausschlageisen hergestellt und auf das Glas aufgelegt. Führt man nun eine gut vorgewärmte Eisenwalze in einer Höhe von ca. 1 cm darüber hinweg, so schmilzt das Paraffin und verbindet beim Erkalten Papier mit Glas, so daß letzteres an dieser Stelle von der Säure nicht angegriffen werden kann.

Bei Verwendung von Blei- oder Zinnschablonen wird das Glas zunächst mit Deckgrund überzogen und auf diesem die Schablone ausgebreitet. Nachdem der Lack getrocknet ist, wird derselbe mit Terpentinöl aus den Aussparungen der Schablonen entfernt.

Auf ähnliche Weise wird das Mussolinglas, ein Fensterglas, welches mit netzähnlichen Zeichnungen bedeckt ist, hergestellt. Man tränkt ein der Zeichnung entsprechendes Gewebe mit Fett, legt dieses auf die Scheibe und läßt Flußsäuredämpfe einwirken. Die nicht mit Fett bedeckten Stellen des Glases werden matt geätzt.

Das Mattätzen erfolgte früher fast ausschließlich mit Flußsäuredämpfen. Heutzutage wird diese Art der Mattätzung nur mehr vereinzelt bei Thermometern, Eudiometern, Buretten vorgenommen,

um sie mit einer Skala zu versehen. Zu dem Zweck überzieht man das Glas möglichst gleichmäßig mit einer dünnen Wachsschicht und schneidet in dieselbe die Teilung mittels einer Teilmaschine mit feinem Griffel ein. Hierauf setzt man die Glasröhre den Dämpfen aus, welche ein Gemisch von 1 Tl. Flußspatpulver und 3 Tl. Schwefelsäure entwickelt.

Wegen der unbequemen Anwendung und der Giftigkeit dieser Dämpfe ist man heutzutage von dem Ätzen mit gasförmiger Flußsäure fast ganz abgekommen und verwendet zum Mattätzen gesättigte Lösungen von sauren Fluoralkalien in Wasser. Es gibt eine Unzahl von auf empirischem Wege gebildeten und daher mehr oder weniger umständlichen Vorschriften zur Bereitung der Ätzflüssigkeiten. Am einfachsten stellt man sich ein Mattbad her, indem man warmes Wasser mit saurem Alkalifluorid sättigt. Billiger kommt jedoch folgende Methode, bei welcher man sich das Ätzsalz selbst herstellt. Man gibt zu einem abgemessenen Volumen Flußsäure zunächst die 5—10fache Menge Wasser und dann solange Pottasche, als noch Gasentwicklung stattfindet, d. h. bis die gesamte Flußsäure neutralisiert ist. Durch Zusatz des gleichgroßen Volumens Flußsäure wird das neutrale Fluorkalium in saures Fluorkalium übergeführt. Verwendet man statt Pottasche Soda, so erhält man Natriumhydrofluorid.

Von Lösungen der neutralen Alkalifluoride greift nur Fluorammonium wegen seiner größeren Dissoziationsfähigkeit das Glas bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch an. Kalium und Natrium müssen in Form von sauren Salzen verwendet werden. Die Säure leitet die Ätzung und die damit verbundenen chemischen Prozesse ein, wonach die hierbei gebildete Kieselfluorwasserstoffsäure mit dem Fluoralkali sich zu Kieselfluoralkali, einer feinen kristallisierten Absonderung umsetzt.

$$H_2SiF_6 + 2\,KF = K_2SiF_6 + 2\,HF.$$

Durch Zusatz von Kaliumsulfat oder Ammoniumsulfat, Zinkchlorid u. dgl. sucht man die Dichte des Bades und dadurch die Kristallbildung noch zu erhöhen. Bevor die Gläser in das Mattbad kommen, müssen sie auf das sorgfältigste von Fett und Schmutz gereinigt werden. Sehr zu empfehlen ist es, das Glas, bevor es in das Bad gestellt wird, in verdünnter Flußsäure kurz vorzuätzen. Das Kaliumsalz gibt ein feinkörniges, seidenartiges Matt und wird daher gewöhnlich unter Zusatz von 10—20% Fluorammonium zum Mattätzen der Hohlgläser verwendet, während das Natriumsalz ein grobkörniges, rauhes Matt liefert und daher zum Mattätzen des Tafelglases dient.

Durch nachträgliches stellenweises Behandeln des mattierten Glases mit verdünnter Flußsäure erhält man Matt in verschiedenen Abtönungen.

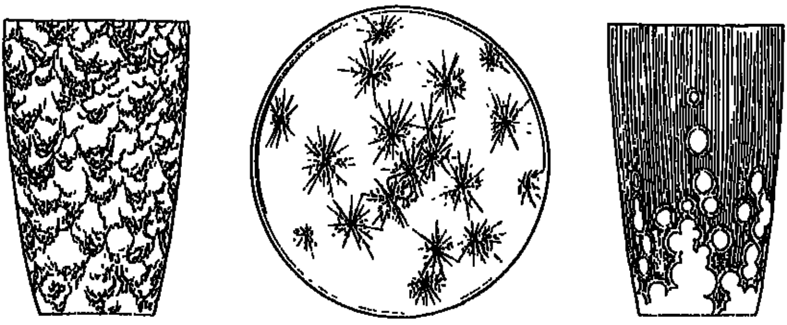
Neutrales Fluornatrium und Fluorkalium greifen wegen ihrer schwierigeren Zersetzung erst bei höherer Temperatur das Glas an. Man trägt daher die trockenen Fluoride auf das Glas auf und erhitzt dasselbe auf Rotglut, worauf Mattätzung erfolgt.

Beim Mattätzen gilt bezüglich des Eindeckens des Glases mit Mallack oder des Umdruckverfahrens das beim Tiefbad (S. 92 ff.) Gesagte. Das Druckverfahren kann in bestimmten Fällen noch eine Vereinfachung erfahren, indem statt des das Glas schützenden Lackes eine das Glas mattierende, also Ätzfarbe enthaltende Druckmasse auf das Glas übertragen wird. Eine ähnlich zusammengesetzte Masse läßt sich vorteilhaft verwenden, wenn nur einzelne kleine Partien des Glases matt geätzt werden sollen. Indem diese breiige Masse mit einem Pinsel oder Spachtel auf die zu ätzenden Stellen des Glases aufgestrichen wird, kann man das beim Ätzen im Bade erforderliche Eindecken des ganzen Glases mit Lack umgehen. Dieses sogenannte Streichmatt wird auf folgende Weise hergestellt. Man bereitet sich eine gesättigte Lösung von Fluorammonium in Flußsäure und gibt zu derselben vorsichtig solange Krystallsoda, bis der größte Teil der freien Flußsäure in saures Fluornatrium übergeführt ist. Bei vierzigprozentiger Flußsäure treffen also auf 100 ccm klarer Lösung ca. 60 g Kristallsoda. Um nun diese Lösung streichfähig zu machen, setzt man ihr solange ein indifferentes Pulver, wie gefälltes Flußspat- und Schwerspatpulver oder Mehl zu, bis sie eine sirupartige Konsistenz annimmt.

Soll das Glas mit matten Schriftzügen versehen werden, so bedient man sich der Ätztinte zum Schreiben auf Glas. Dieselbe kann man sich auf verschiedene Weise bereiten, z. B. wird eine gesättigte Lösung von Fluorammonium in Flußsäure, welcher zwecks vollständiger Sättigung noch einige Tropfen Ammoniak zugegeben werden, mit gefälltem Schwerspatpulver versetzt, bis sie dickflüssig ist. Zusatz von einigen Tropfen Glyzerin wirkt günstig, indem das Fließen der Tinte auf dem Glase, wodurch schwach bläuliche Umrandungen der Schrift entstehen, hintangehalten wird. Zum Schreiben kann man eine gewöhnliche Stahlfeder benützen. Eine andere Vorschrift zur Bereitung der Ätztinte lautet: Gleiche Teile von Fluorwasserstoff-Fluorammonium und Schwerspatpulver werden trocken verrieben und mit rauchender Flußsäure bis zum Entstehen einer dicken Flüssigkeit versetzt. Oder: Ein Gemenge von 1 Tl. Fluorammonium und 3 Tl. Schwerspatpulver wird mit 10 Tl. Schwefelsäure verrieben. Matte Stempel lassen sich auf Gläsern, z. B. Lampenzylindern, Glühbirnen usw. auf folgende einfache Weise anbringen. Man gießt eine konz. Lösung von Fluorammonium in Flußsäure auf ein Stempelkissen, d. h. auf ein Brett, das mit einem Flanell- und Leinentuch überzogen ist, aus und verreibt sie darauf gleichmäßig. Dadurch, daß nun ein gewöhnlicher Gummistempel zunächst auf das Ätzpolster und dann auf das Glas aufgedruckt wird, wird genügend Flüssigkeit auf das Glas übertragen, um

den Stempel auf demselben in 1—2 Minuten schön matt erscheinen zu lassen. Ein anderes Verfahren ist folgendes. Mittels eines Gummistempels wird Fett auf das Glas aufgestempelt und hierauf auf ca. 40° erwärmtes fein pulverisiertes Ätzpulver (Fluorwasserstoff-Fluorammonium) aufgestaubt. Mit einem vollständig trockenen Haarpinsel läßt sich das Pulver von den blanken Stellen des Glases beseitigen, während es an den mit Öl bedeckten haften bleibt. Das Glas wird an einen warmen Ort gestellt, bis sich das Ätzsalz in dem Öl klar aufgelöst hat und die Ätzung genügend scharf geworden ist, was nach 2—3 Minuten der Fall ist.

Eisbad. In dem oben beschriebenen Mattbade findet auf dem Glase eine sehr feine Kristallablagerung statt, welche Erhöhungen und Vertiefungen auf dem Glase hervorruft, indem in den kleinen Zwischenräumen zwischen den Kriställchen die Säure weiterätzen kann. Diese Vertiefungen kommen unter dem Mikroskope deutlich zum Vorschein, wenn man eine mattierte Glastafel mit Tusch einreibt und dann mit Kork oberflächlich abreibt. In den Vertiefungen bleibt der Tusch sitzen, während die erhöhten Kriställchen ungefärbt erscheinen. Lösen sich nun in einem Bade Kristallablagerungen unregelmäßig vom Glase los und enthält das Bad außerdem starke Säure, so wird das Glas ungleichmäßig angefressen und seine Oberfläche bekommt ein eis- oder reifartiges Aussehen (Abb. 18a). Dieses ist der



a b c

Abb. 18

Geätzte Gläser; a im Eisbade angefressener Glasbecher, b Teller mit sternförmigen Ätzfiguren, c das Ornament ist durch Ätzung mit rauhen matten Rändern eingesäumt.

Fall, wenn ein Glas geätzt wird mit einer Flußsäure, welche je nach ihrer Konzentration nur mit der Hälfte oder einem Drittel ihres Volumens Wasser verdünnt ist. Diese Dekorationsart eignet sich namentlich für Vasen aus Überfangglas, indem sich von dem eigenartig aussehenden, rauh geätzten Hintergrund das Ornament besser abhebt. Beim Ätzen in diesem Eisbade kann man beobachten, daß die Salze

am besten an Rauhungen des Glases oder an den Rändern der mit Lack bedeckten Stellen des Glases haften bleiben. Diese Beobachtung veranlaßte den Verfasser zur Ausarbeitung eines Verfahrens, bei welchem auf künstlichem Wege dafür gesorgt wird, daß die Salze nur an bestimmten Stellen des Glases haften bleiben, während der Hintergrund frei bleibt, also gleichmäßig weiter geätzt wird und hell bleibt.

Dieses läßt sich auf folgende Weise erreichen. Auf das Glas werden in größerer oder kleinerer Entfernung voneinander kleine Wachs- oder Lackpünktchen aufgetragen. Das Bad wird aus gleichen Teilen Handelsflußsäure und Wasser zusammengesetzt, so daß also in demselben die Flußsäure mit Wasser so stark verdünnt ist, daß sich die gebildeten Salze eben noch vom blanken Glase ablösen. Bringt man nun das mit Wachspünktchen versehene Glas in dieses Bad, so beobachtet man bald, wie infolge Adhäsionskraft rings um die Wachspünktchen die Salze haften bleiben und in überaus zierlichen Verästelungen weiterwachsen. Die Stellen, an denen sich im Bade die Salze ansetzen, können im Gegensatz zum Hintergrund weniger tief geätzt werden, treten also nach beendigter Ätzung deutlich hervor (Abb. 18 b).

Die Art der Verästelung ist wie bei allen Kristallisationen eine willkürliche. Bei flachen Gefäßen wachsen die Salze nach allen Richtungen gleich weit hinaus, während bei zylinderförmigen Gefäßen die Verzweigungen hauptsächlich nach aufwärts gerichtet sind.

Diese Ätzung gelingt am besten an harten Kaligläsern, weil das sich bildende Kieselfluorkalium ein schwer lösliches Salz ist. Während im allgemeinen die harten Kaligläser mehr konzentriertere Ätzbäder benötigen, als die weicheren und daher leichter angreifbaren Natrongläser, muß wegen der leichten Löslichkeit des Kieselfluornatriums für ein Natronglas ein Bad von höherem Flußsäuregehalt hergestellt werden, um das Auftreten dieser Kristallgebilde zu verursachen. Da jedoch in diesem Falle das Glas sehr rauh und tief geätzt wird, so tut man am besten, das Bad zu diesem Zwecke durch Zugabe von Salzen, wie von löslichen Alkalifluoriden oder schwefelsaurem Kali u. dgl., dichter zu machen, wodurch die Löslichkeit der beim Ätzen sich bildenden Salze herabgedrückt wird. Auf diese Weise erhielt der Verfasser auch auf Tafelglas, also auf Natronkalkglas, die sternchenförmigen Gebilde.

Ätzmethoden, bei denen während des Ätzens Gasblasen im flüssigen Bade auftreten:

P o l i e r ä t z e n: Schon beim Schleifen des Glases ist darauf hingewiesen worden, daß der letzte Abschnitt des Schleifprozesses, nämlich das Polieren mit Holzrad und Schlamm, seit einiger Zeit von amerikanischen, französischen und auch von deutschen und österreichischen Glasschleifereien dadurch umgangen wird, daß das „feinge-

schliffene Glas, welches noch matte Oberfläche aufweist, mit einer Säure blank geätzt wird". In dem Fragekasten des Sprechsaals[1]) war wiederholt von dieser Poliersäure die Rede. Es wird dort angegeben, daß ein mattgeschliffenes Glas durch höchstkonz. Flußsäure poliert wird und daß die Ätzung bei erwärmter Flußsäure brillanter ausfällt. Als Erklärung für diese Erscheinung ist dort angegeben, daß die Flußsäure das Glas muschelartig aufrißt und zwar fällt der muschelartige Bruch um so feiner aus, je stärker die Säure ist.

Der Verfasser befaßte sich ebenfalls mit Versuchen, Glas mit Säure zu polieren, und erhielt ebenfalls günstige Resultate in einem Ätzbade, in welchem während des Ätzens starke Gasentwicklung stattfindet, wobei die wirr durcheinander wirbelnden Gasblasen die Glasoberfläche von den auftretenden Salzen mechanisch blank scheuern, also polierend wirken. Wird ja doch auch bei der eingangs erwähnten Hellätzung des Glases in stark verdünnter Flußsäure, von deren Verdünnung wegen der leichteren Löslichkeit der Salze der Helligkeitsgrad des geätzten Glases abhängt, noch der Kunstgriff angewendet, daß die allenfalls ausgeschiedenen Salze weggepinselt oder durch Bewegen der Säure weggespült werden, damit die Oberfläche ganz gleichmäßig aufgelöst werden kann. Schon oben ist angegeben, daß diese Gasentwicklung beim Ätzen auftritt, wenn man zu hochprozentiger Flußsäure konz. Schwefelsäure setzt. Das Mischungsverhältnis von Flußsäure und Schwefelsäure hängt von dem Wassergehalt der ersteren Säure und der Härte des Glases ab, ist aber jeweils durch den Versuch leicht zu ermitteln, wenn man das oben angeführte Prinzip im Auge behält, daß während des Ätzens eine stürmische Gasentwicklung erforderlich ist. Das Zusammengießen der Säure muß wegen der dabei stattfindenden starken Wärmeentwicklung langsam, womöglich unter Wasserkühlung von außen erfolgen. Das Bewegen des Glases während des Ätzens wirkt natürlich ebenfalls günstig. Für diese Ätzung eignen sich besonders Bleigläser.

Linienätzung: Ist die Zusammensetzung des Bades so gewählt, daß die Gasblasen regelmäßig und in dem Tempo auftreten, daß sie in ihrer Aufeinanderfolge zu zählen sind, so kennzeichnen sich die Bahnen der an den Wandungen des Glases emporsteigenden Gasblasen auf dem Glase als vertiefte, dicht nebeneinander laufende Linien (D. R. P. Nr. 191519 Dr. Bernh. Müller). Der Weg, den die Gasblasen zu nehmen haben, ist durch die Form des Glases vorgeschrieben.

Diese Linien, welche also gewissermaßen von selbst im Bade entstehen, werden je nach der Dauer der Ätzung und nach der Zusammensetzung des Bades und des Glases in verschiedenen Feinheitsgraden erhalten und unterscheiden sich von den gepreßten, gravierten und auf andere Weise geätzten Linien durch ihren regelmäßigen Verlauf.

---

1) Sprechsaal-Coburg 39/1407 (1906); 40/314 (1907); 42/102 (1909).

Der Grund, weshalb die Wege der Gasblasen als vertiefte Linien im Glase auftreten, ist der, daß die Gasblasen an dieser Stelle das Glas mechanisch reinigen, weshalb hier fortwährend frische Säure angreifen kann. Das Bad für die Linienätzung stellt man am besten her durch langsames Zugießen von ca. 2 Vol.-Teilen von Schwefelsäure zu 1 Vol.-Teil hochprozentiger Handelsflußsäure. Das Verhältnis schwankt natürlich mit dem Prozentgehalt der Flußsäure. Wie schon angedeutet, sind die Wege der Gasblasen, falls letztere im Bad nicht direkt in die Höhe steigen können, durch die Form des Glases vorgeschrieben, wie aus der Abbildung 19 ersichtlich ist. Durch die Form

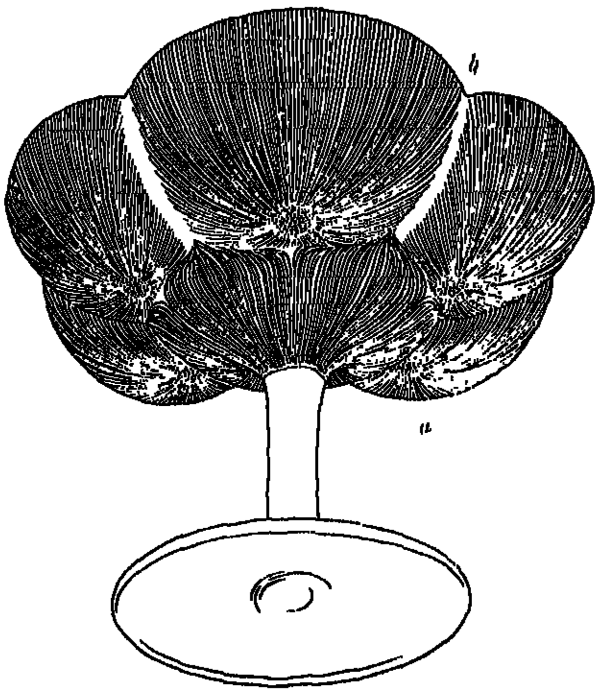


Abb. 19
Glas mit Linienätzung.

des Glases werden hier beim Ätzen die Gasblasen gezwungen, in gebogenen Linien aufzusteigen. Interessant ist an diesem Glase noch, daß in den Furchen (b) keine Linien entstanden sind, sondern daß das Glas hier vollkommen glatt geblieben ist. Indem hier von unten, von rechts und links die Gasblasen zusammenströmten, stießen sie sich gegenseitig aus ihrer Bahn, sie wirbelten durcheinander und wirkten

polierend. Die Linienführung läßt sich durch entsprechende Glasformen und verschiedene Stellungen des Glases im Bade natürlich noch mannigfach variieren. Es sei nur noch erwähnt, daß Spiralen entstehen, wenn bestimmt geformte Gläser während des Ätzens im Bade gleichmäßig rotiert werden.

Mattierung des Glases mittels Gasblasen. Setzt man der Flußsäure ca. die sechsfache Menge Schwefelsäure zu (die Zugabe muß besonders vorsichtig und unter guter Kühlung erfolgen), so bleiben infolge der öligen Konsistenz des Bades die beim Ätzen auftretenden kleinen Gasblasen, da ihr Auftrieb im Verhältnis zur Reibung in der zähen Flüssigkeit zu gering ist, ehe sie im Bade emporsteigen, eine Zeit lang am Glase haften. Wie nun bei dem eingangs beschriebenen Mattbade unlösliche Fluorverbindungen in Gestalt feinster festhaftender Kriställchen sich am Glase absetzen, so schützen hier die Gasblasen längere oder kürzere Zeit vor weiterem Angriff der Säure, was ebenfalls Körnung der Glasoberfläche zur Folge hat. Das Matt, das auf diese Weise entsteht, ist rauher und körniger. Für die Praxis dürfte diese Technik der Mattierung des Glases, wodurch man allerdings ein rauhes und körniges Matt erhält, nicht von Bedeutung sein, da dieselbe auf anderem Wege leichter und weniger gesundheitsschädlich zu erzielen ist. Das Haftenbleiben der Gasblasen kann noch auf andere Weise verursacht werden. In Abb. 19a weisen die Stellen a lauter kleine Punkte auf, herrührend davon, daß diese Stellen des Glases horizontale Lage im Bade hatten, so daß die Gasblasen hier nicht aufwärtssteigen konnten. Werden auf Glas Wachstropfen aufgetragen, dann das Glas im Linienbade geätzt, so bleiben an den Rändern der Wachstropfen infolge der Adhäsionskraft Gasblasen haften, was zur Folge hat, daß die bedeckten Stellen mit einem rauhmatten Saum umgeben werden (Zusatzpatent zu Nr. 101519). (Abb. 18c.) Auf diese Weise lassen sich sehr schöne künstlerische Verzierungen des Glases erzielen.

11. Wasserglas.

Unter Wasserglas, welches im Jahre 1815 von v. Fuchs in München entdeckt wurde, versteht man Kalium- und Natriumsilikate von wechselnder Zusammensetzung, durchsichtig und amorph wie Glas, aber in Wasser löslich und daher eigentlich nicht als Glas anzusprechen. Meist hat Wasserglas die Zusammensetzung $K_2Si_4O_9$, bez. $Na_2Si_4O_9$. Man unterscheidet Kaliwasserglas, Natronwasserglas und Doppelwasserglas, welches beide Alkalien enthält. Wasserglas wird gewonnen durch Zusammenschmelzen von Quarz und Pottasche oder Soda. Statt des Karbonates kann wie in der Glasfabrikation auch Sulfat und Kohle genommen werden. Das Schmelzen wird ebenfalls in Hafen- oder Wannenöfen vollzogen.

Kaliwasserglas erhält man durch Schmelzen von 30 Tl. Quarzpulver oder reinem Sand, 30 Tl. Pottasche und 3 Tl. Holzkohlenpulver. Nach einem anderen Satz werden auf 30 Tl. Pottasche 45 Tl. Quarz und 2,5 Tl. Holzkohle genommen. Der Zusatz von Kohle bezweckt, daß durch die Kieselsäure aus dem Karbonate die Kohlensäure infolge Reduktion derselben durch Kohle zu Kohlenoxyd leichter ausgetrieben wird. Das durch Kochen in Wasser gelöste Wasserglas wird mittels Kupfer- oder Bleioxyd von dem möglicherweise vorhandenen Schwefelalkali gereinigt.

Natronwasserglas erhält man durch Zusammenschmelzen von 45 Tl. Quarz, 23 Tl. Soda, 3 Tl. Kohle oder auch von 100 Tl. Quarzpulver, 60 Tl. Glaubersalz und 15—20 Tl. Kohle.

Doppelwasserglas liefert nach Fuchs ein Gemenge von 100 Tl. Quarz, 28 Tl. Pottasche, 22 Tl. kalz. Soda und 6 Tl. Holzkohle oder 152 Tl. Quarz, 70 Tl. Pottasche und 54 Tl. kalz. Soda.

Auf nassem Wege erhält man nach Kuhlmann Wasserglas durch Einwirkung von konz. Natronlauge auf pulverisierten Feuerstein unter Druck von 7—8 Atmosphären. Statt des Feuersteins empfiehlt Liebig Infusorienerde.

Wasserglas ist gewöhnlich durch Eisen etwas grün gefärbt. Bei Behandlung mit Wasser geht zunächst hauptsächlich Alkali in Lösung, bei anhaltendem Kochen löst sich aber auch die Kieselsäure vollkommen auf. Durch Säuren, selbst durch Kohlensäure, wird aus Wasserglaslösung die Kieselsäure gallertartig ausgeschieden, weshalb Kieselsäure in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden muß.

Anwendung findet Wasserglas als Schutzmittel gegen Feuersgefahr für Gegenstände von Holz, Leinwand und Papier. Indem Wasserglaslösung in die Poren eindringt, bildet es einen glasigen durchsichtigen Überzug, welcher Flammenbildung verhindert. Imprägniertes Holz kann daher nicht verbrennen, sondern nur verkohlen. Da indes dieser Anstrich gegen Kohlensäure und Luftfeuchtigkeit unter Zersetzung des Wasserglases in Kieselsäure und Kaliumkarbonat nicht haltbar ist, so gibt man nachträglich noch einen Anstrich von Kieselfluorwasserstoffsäure. Auch gegen Fäulnis, Wurmfraß und Schwamm ist mit Wasserglaslösung imprägniertes Holz widerstandsfähiger. Mörtel und poröse, leicht verwitternde Steine werden durch Wasserglasanstrich dichter gemacht. Zur Herstellung künstlicher Steine wird Sand (Kalk usw.) und Zement mit Wasserglas gemischt, die plastische Masse in eine Form gepreßt und hiermit mit einer Lösung von Chlorkalzium behandelt. Das hierbei entstehende Kalziumsilikat verkittet die Sandkörner. Besonders guten Kitt liefert Wasserglas mit Kreide, Kalk, Magnesia, Zinkoxyd. Unter Bildung von unlöslichen Silikaten resultiert dabei eine feste harte Masse. Wasserglas bildet ferner den Kitt für Porzellan und Glas. — Bei der von Fuchs im Verein mit W. v. Kaulbach ausgebildeten Stereochromie wird

Wasserglas in der Wandmalerei verwendet. Auf mit Wasserglaslösung getränkten Kalkgrund werden alkalibeständige Farben aufgemalt und durch Bespritzen mit Fixierungswasserglaslösung befestigt. Als stereochromische Farben verwendet man: Zinkweiß, Zinkgelb, Schwefelkadmium, Rinnmanns-Grün, Chromoxyd-Grün, Chromrot, Ultramarin, Ocker, Umbra, Terra di Siena. K u h l m a n n empfiehlt Wasserglas auch als Bindemittel bei der Kaltmalerei auf Glas. Die mit Wasserglas angeriebenen Farben werden mit dem Pinsel aufgetragen und verbinden sich fest mit dem Glase. Die auf diesem Wege erhaltenen Bilder sollen denselben Glanz und dasselbe Feuer haben, wie die enkaustischen Malereien. — Wasserglas wird auch in der Färberei und im Zeugdruck als Beiz- und Fixierungsmittel verwendet. Die größten Mengen Wasserglas werden aber von der Seifenindustrie beim Füllen von Seifen verbraucht.

Chemische Technologie des Leders

Bearbeitet

von

Prof. Dr. Johannes Paeßler

in Freiberg in Sachsen

Mit 2 Abbildungen

LEIPZIG 1911

Verlag von Johann Ambrosius Barth

Dörrienstraße 16

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

Die Gerberei befaßt sich mit der Umwandlung der tierischen Haut in *Leder*. Als Leder bezeichnet man denjenigen Teil der tierischen Haut, der durch Aufnahme der verschiedenartigsten Stoffe, wie pflanzliche Gerbstoffe, Fett, Tonerdesalze, Chromsalze u. dgl., aus dem leichtverweslichen Zustand der Rohhaut in einen Zustand größerer Widerstandsfähigkeit gegenüber äußeren Einflüssen übergegangen ist und noch andere vorteilhafte Eigenschaften erlangt hat. Während die Rohhaut durch Trocknen hornartig und durchscheinend wird, bei Gegenwart von Feuchtigkeit leicht in Fäulnis übergeht und beim Kochen mit Wasser in Leim übergeführt wird, stellt das Leder ein deutlich faseriges, nicht mehr durchscheinendes Gewebe dar und hat entweder eine gewisse Weichheit und Geschmeidigkeit (z. B. Oberleder, Sämischleder) oder eine gewisse Starrheit und Festigkeit (Sohlleder); es widersteht selbst in der Nässe lange der Fäulnis und liefert beim Kochen mit Wasser überhaupt nicht oder erst nach einiger Zeit Leim. Diejenigen Stoffe, die die tierische Haut in Leder überzuführen vermögen, nennt man *Gerbstoffe* oder *Gerbmaterialien*.

Hinsichtlich der Natur der Gerbstoffe kann man das gesamte Gebiet der Gerberei in folgende Gruppen einteilen:

1. Die *Rot- oder Lohgerberei*, die die verschiedensten Stoffe aus dem Pflanzenreiche verwendet und die aus den Häuten vieler Tierarten die verschiedenartigsten Leder, wie Sohl-, Vache-, Riemen-, Zeug-, Oberleder, Korduane, Saffiane usw., herstellt.

2. Die *Mineralgerberei*.
   a) *Weißgerberei* mit der Verwendung von Alaun und Kochsalz oder außerdem auch von Mehl und Eidotter (*Glacégerberei*, *Kidgerberei*);
   b) *Chromgerberei*, die verschiedene Chromsalze zur Herstellung der jetzt eine so große Rolle spielenden *Chromleder* verwendet.

3. Die *Sämischgerberei* (Ölgerberei), die mit Hülfe von tierischen Fetten, namentlich *Tran*, die *Sämisch-* oder *Waschleder* erzeugt.

4. Die Gerberei verschiedener Lederarten, bei der gewissermaßen Kombinationen der drei ersten Gruppen stattfinden oder noch andere Gerbmaterialien Verwendung finden; hierher gehört die Herstellung des Fettgarleders, Crownleders, Transparentleders usw.

Nach Knapp ist schon vor 2000 Jahren mit pflanzlichen Gerbstoffen Leder erzeugt worden, noch älter sind die Gerbverfahren unter Verwendung von Fetten, jedoch erst in neuester Zeit sind die chemischen Wirkungen der Gerbstoffe und sonstigen Vorgänge in der Gerberei untersucht worden. Wesentliche Fortschritte in der Lederindustrie verdankt man den in den letzten Jahrzehnten des 19. Jahrhunderts gegründeten Versuchs- und Lehranstalten für Lederindustrie in Wien, Freiberg in Sachsen, Leeds, London usw.

Volkswirtschaftliches.

Der Wert des in Europa jährlich erzeugten Leders wird auf etwa 2500 Mill. Mark geschätzt, derjenige der deutschen Erzeugung auf mindestens 500 Mill. Mark. Die große Bedeutung der deutschen Lederindustrie geht aus folgenden statistischen Werten hervor, die den vom Kaiserl. statistischen Amt herausgegebenen Nachweisen über den auswärtigen Handel Deutschlands entnommen sind.

	Im Jahre 1909 Einfuhr in 1000 Mark	Im Jahre 1909 Ausfuhr in 1000 Mark
Rohfelle, Rohhäute und halbgare Schaf- und Ziegenfelle (mit Ausnahme der Pelzfelle)	rund 315 000	rund 100 000
Gerbmaterialien und Gerbstoffauszüge . . .	„ 36 000	„ 6 200
Leder der verschiedensten Art	„ 30 000	„ 173 000
Lederwaren (m. Ausnahme d. Kürschnerwaren)	„ 25 000	„ 75 000

I. Roh- und Hülfsstoffe der Gerberei.

a) Tierische Haut.

Die tierische Haut (Abb. 1) besteht im wesentlichen aus drei voneinander verschiedenen Schichten, und zwar von außen nach innen betrachtet, aus Oberhaut (Epidermis), Lederhaut (Corium oder Cutis) und Unterhaut oder Fetthaut (Subcutis). Die Oberhaut setzt sich wiederum aus zwei Teilen zusammen: Hornschicht und Schleimschicht. Die Lederhaut besteht aus Gewebsfasern, die durch Gabelung vielfach verästelt sind, sich gegenseitig kreuzen und zu Bündeln vereinigt sind, so daß sie auf diese Weise ein sehr inniges Gewebe bilden. Die Fasern laufen der Hautoberfläche ziemlich parallel und sind mit mehr oder weniger Wasser durchtränkt, in dem sich ein eiweißartiger Stoff gelöst befindet. Die einzelnen Bündelfasern des äußeren Teiles der Lederhaut vereinigen sich zu einem außerordent-

lich feinen Gewebe, der intermediären Lederhaut, vom Gerber der Narben oder die Narbe genannt, die bei den Häuten verschiedener Tiere ein verschiedenes charakteristisches Aussehen hat. In der Unterhaut sitzen die Schweißdrüsen, die ihre Absonderungen durch Kanäle bis an die Oberfläche der Haut führen. Die Hornschicht zeigt an ver-

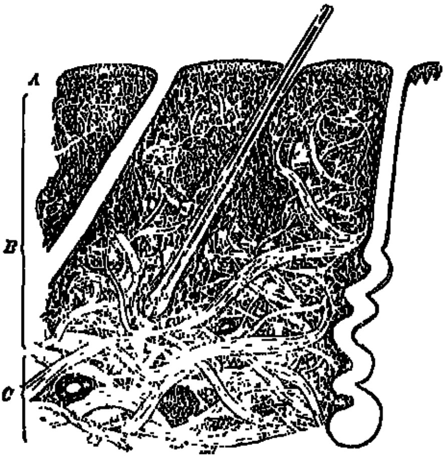


Abb. 1
Schnitt durch die Haut.
A Oberhaut des Rindes. B Lederhaut. C Unterhautzellgewebe.
In der Mitte ein Haar, rechts eine Hautdrüse.

schiedenen Stellen hornartige Gebilde (Haare, Wolle oder Borsten), die in erweiterten bis in die Unterhaut reichenden Einstülpungen der Oberhaut sitzen. Die obere Seite heißt bei der Blöße und auch beim fertigen Leder Narben- oder Haarseite, die untere Fleisch- oder Aasseite.

Zur Herstellung von Leder dient nur die Lederhaut. Es werden deswegen die Ober- und Unterhaut, sowie die in der ersteren eingebetteten Haare oder Wolle vor der Gerbung entfernt. Die von diesen Teilen befreite, mit Wasser stark durchtränkte Lederhaut wird vom Gerber als Blöße bezeichnet. v. Schroeder und Paessler[1]) haben gezeigt, daß die Lederhaut fast aller Tiere nach Abzug von Wasser, Asche und Fett die gleiche Zusammensetzung hat, und zwar folgende:

C	50,2%
H	6,4 „
N	17,8 „
O	25,4 „
S	0,2 „

1) Dingl.s polyt. Journ. (1893) Bd. 287, H. 11—13. Collegium (1905), S. 340 ff.

Es gilt diese Zusammensetzung namentlich für die Blöße vom Rind, Kalb und Schwein; die der Ziege hat dagegen einen N-Gehalt von 17,4% und die des Schafes einen solchen von 17,1%. Die N-Gehalte sind deswegen von Bedeutung, weil unter Berücksichtigung dieser Werte aus dem N-Gehalte eines Leders dessen Gehalt an Hautsubstanz gefunden werden kann.

Die Gerberei verwendet vorzugsweise Häute vom Rind (dem Geschlecht, der Rasse und dem Entwicklungszustand nach unterscheidet man Ochsen-, Kuh-, Bullen-, Kipshäute und Kalbfelle; die Kipshaut ist die Haut von dem kleinen, mit einem Rückenhöcker versehenen indischen Rind, dem Zebu), Roß, Büffel, Schwein, Schaf und der Ziege; außer diesen verarbeitet sie, jedoch seltener, die Felle und Häute von Hirschen, Gemsen, Renntieren, Rehen, Eseln, Hunden, Katzen, Seehunden, Elefanten, Beuteltieren, Alligatoren, Schlangen und Fröschen. Die Felle der verschiedensten Pelztiere werden, und zwar unter Erhaltung der Haare oder Wolle, in der Pelzgerberei verarbeitet. Der Gerber belegt im allgemeinen die Häute der größeren Tiere mit dem Namen Haut, die der kleineren Tiere mit dem Namen Fell.

Im Handel sind die Häute und Felle im frischen Zustand, wie sie vom Tiere abgezogen worden sind, oder im konservierten Zustand erhältlich. Die frischen Häute, die zur Verhütung der Fäulnis entweder sofort verarbeitet oder konserviert werden müssen, bezeichnet man als **Grünhäute**. Zu ihrer Konservierung werden sie mit denaturiertem Kochsalz eingesalzen (**grüngesalzene Häute**) oder eingesalzen und etwas aufgetrocknet (**trockengesalzene Häute**) oder ohne gleichzeitige Anwendung von Salz vollständig aufgetrocknet (**trockene Häute**).

b) *Gerbstoffe.*

Die **Lohgerberei** beruht auf der Anwendung gewisser Pflanzenteile: der Rinde, Früchte, Wurzeln, Blätter und des Holzes mancher Pflanzen, die einen Stoff, den sogen. pflanzlichen Gerbstoff, enthalten, der die tierische Haut in Leder überzuführen vermag. Zur Ermittelung des Gehaltes an Gerbstoff sind eine große Anzahl verschiedener Verfahren vorgeschlagen worden. Vom „Internationalen Verein der Lederindustrie-Chemiker" wird jetzt die Hautpulver-Schüttelmethode (das Gerbmaterial wird ausgelaugt und in aliquoten Teilen der Lösung wird der Abdampfrückstand vor und nach dem Ausfällen des Gerbstoffes mit Hautpulver bestimmt; die Differenz wird als Gerbstoff in Rechnung gestellt) als offizielles Verfahren angewandt. Die in folgendem mitgeteilten Gerbstoffgehalte beziehen sich auf diese Methode und ferner auf den lufttrockenen Zustand der Gerbmaterialien, der je nach der Gerbmaterialart von etwa 12—16% schwankt. Mit Ausnahme des in den Galläpfeln vorkommenden Gerbstoffes, der als Tannin bezeichnet wird, und des Eichenrindengerbstoffes sind die Gerbstoffe nur wenig untersucht; die in der Literatur vorhandenen Angaben über die Gerb-

stoffe beziehen sich meist nicht auf chemisch reine Körper, sondern auf solche, die vermutlich noch Gemische verschiedener Körper sind.

Wichtig ist ferner der Gehalt der Gerbmaterialien an den zuckerartigen Stoffen, aus denen sich bei der Verwendung durch Gärung Säuren bilden (Essigsäure und Milchsäure) und die deswegen auch als Säurebildner bezeichnet werden. Diese Säuren sind es, die bewirken, daß die gegerbte Haut die Eigenschaften annimmt, die man von einem guten Leder verlangt. Die verschiedenen Gerbmaterialien enthalten die Säurebildner in sehr verschiedener Menge; am ärmsten daran sind die Holzgerbmaterialien, mehr enthalten die Fruchtgerbmaterialien und am reichsten daran sind die inländischen Rinden-Gerbmaterialien, also Eichen- und Fichtenrinde. Es gilt bei der Verwendung verschiedener Gerbmaterialien das hochwichtige Gesetz, daß man die an Säurebildnern armen Gerbmaterialien möglichst nicht allein, sondern in Verbindung mit solchen Gerbmaterialien verwenden soll, die einen höheren Gehalt an diesen Stoffen haben.

Die Eichenrinde (Rinde von Quercus sessiliflora und Quercus pedunculata) wird im nördlichen und mittleren Europa schon seit langen Zeiten als Gerbmaterial benutzt und hinsichtlich ihrer Wirkung sehr hoch geschätzt. Sie hat einen nach Alter und anderen Umständen zwischen 5 und 15% schwankenden Gerbstoffgehalt (im Mittel 9%) und wird vorzugsweise in den sogen. Eichenschälwäldern gewonnen. In diesen werden die jungen Eichen nur bis zu einem Alter von 12—25 Jahren gezogen und dann zur Gewinnung von Gerbrinde gefällt und geschält. Derartige Rinde, die möglichst borkefrei sein muß und dann als Spiegelrinde bezeichnet wird, ist am gerbstoffreichsten. Die Rinde alter Eichen ist wesentlich gerbstoffärmer und deswegen weniger geschätzt.

Die Fichtenrinde (R. v. Picea excelsa), die früher wenig beachtet wurde, aber als Nebennutzung im Fichtenhochwald in großen Mengen gewonnen werden kann, wird jetzt in vielen Gegenden reichlich verwendet, da ihr Gerbstoffgehalt mit 6—16% (im Mittel 10%) sehr beachtenswert ist. Die Fichtenrinde dient wegen ihres niedrigen Preises als teilweiser Ersatz der im Preise wesentlich höheren Eichenrinde.

In Rußland gerbt man namentlich mit Weidenrinde, ferner auch mit Birkenrinde, welche beide im Gerbstoffgehalt etwa der Eichenrinde gleichkommen. Seit etwa 20—30 Jahren werden außer den genannten Gerbmaterialien noch eine Anzahl anderer verwendet, die meist aus dem Ausland kommen. Für viele Zwecke haben sie sich unentbehrlich gemacht und ihre Einfuhr ist sogar unbedingt notwendig, da die Erzeugung an Eichen- und Fichtenrinde in Deutschland den Gerbstoffbedarf der hochentwickelten Lederindustrie bei weitem nicht zu decken vermag. Die meisten ausländischen Gerbmaterialien zeichnen sich vor den einheimischen durch einen höheren Gerbstoffgehalt aus, wodurch es dem Gerber ermöglicht wird, die Gerbung auf

sachgemäßer Grundlage in kürzerer Zeit als bisher durchzuführen. Zu diesen Gerbmaterialien gehören Mimosenrinde, Mangrovenrinde, Malletrinde, Valonea, Myrobalanen, Knoppern, Dividivi, Algarobilla und Quebrachoholz.

Die Mimosenrinde oder Wattle ist die gerbstoffreiche Rinde (25—40%, im Mittel 33%) einiger in Australien heimischer Akaziaarten (namentlich Acacia decurrens, A. pycnantha, A. mollissima), die zur Gerbrindengewinnung jetzt auch in Natal und Deutsch-Ostafrika angepflanzt werden.

Die Mangrovenrinde (Rinde einiger in der Mangrovenformation der Küstengebiete tropischer Länder vorkommender Baumarten, namentlich von Rhizophora mucronata, Brugiera gymnorhiza, Rhizophora Mangle) hat einen Gerbstoffgehalt von 20—45%, färbt aber das Leder ziemlich stark rot. Die aus Australien stammende Malletrinde (Rinde von Eucalyptus occidentalis) enthält 30—50%, im Mittel 40% Gerbstoff. Die Valoneen, die vorzugsweise in Kleinasien, Griechenland und auf den griechischen Inseln gewonnen werden, sind die gerbstoffreichen Früchte (20—34%, im Mittel 27%) einiger immergrüner Eichenarten (Qu. Vallonea, Qu. Graeca), die sich vor den Früchten anderer Arten durch ihre bedeutende Größe und durch die stark entwickelten Schuppen auszeichnen. Die letzteren werden im Handel als Trillo bezeichnet und sind wegen ihres hohen Gerbstoffgehaltes (32—46%, im Mittel 40%) sehr geschätzt. Die Myrobalanen sind die nußartigen Früchte der in Indien wachsenden Terminalia Chebula mit einem Gerbstoffgehalt von 20—38%, im Mittel 30%. Der Dividivi (Balsamocarpum brevifolium) und die Algarobilla (Caesalpinia coriaria) sind ebenfalls Fruchtgerbstoffe aus dem nördlichen Südamerika, Mittelamerika und Westindien. Die namentlich in den südlich von der Donau gelegenen Ländern Europas vorkommenden Knoppern (22—36%, im Mittel 28% Gerbstoff) sind Gallen, die durch den Stich einer Gallwespe (Cynips calicis) an die jungen Früchte von Quercus pedunculata hervorgebracht werden.

Eine sehr wichtige Rolle unter den ausländischen Gerbmaterialien spielt das Quebrachoholz, das in größter Menge in Deutschland eingeführt wird: es ist das namentlich aus Argentinien kommende Kernholz von Schinopsis Balansae, das 15—24%, im Mittel 19% Gerbstoff enthält.

Ferner wird für gewisse Feinledersorten noch der Sumach oder Schmack verwendet, der besonders in Sizilien gewonnen wird und aus den getrockneten und gemahlenen Blättern von Rhus coriaria oder Rhus Cotinus besteht; der Gerbstoffgehalt der guten sizilianischen Sorten schwankt von etwa 18—30% (Mittel 24%).

Außer den genannten Materialien sind noch einige andere von Bedeutung, die nicht in ihrer natürlichen Form, sondern in Gestalt von **Gerbstoffauszügen** (flüssig, teigförmig oder fest) in den Handel kommen, wozu namentlich gehören: Der Eichenholz- und

Kastanienholzauszug, der Gambier und der Katechu. Zur Gewinnung des Eichenholzauszuges (etwa 25% Gerbstoff), die namentlich in Slavonien betrieben wird, dienen die Abfälle des Kernholzes (mit 5—8% Gerbstoff) alter Eichen und zur Gewinnung des Kastanienholzauszuges (etwa 28% Gerbstoff) das Kernholz der Edelkastanie. Der Gambier, auch Würfelkatechu genannt, ist der in Indien gewonnene Extrakt aus den Stengeln und Blättern von Uncaria Gambier und der Katechu ist der Extrakt aus dem Holze von Acacia catechu. Von sonstigen Gerbstoffauszügen, deren Rohstoffe bereits erwähnt sind und die eine größere Bedeutung für die Lederindustrie haben, sind folgende zu erwähnen: Quebrachoauszug (flüssig, fest und teigförmig), Fichtenrinden-, Mimosenrinden-, Mangrovenrinden-, Myrobalanen- und Sumachauszug, die meist nur in flüssigem Zustand hergestellt werden. Die Gerbstoffauszüge werden zuweilen mit Melasse verfälscht.

In der gewöhnlichen Weißgerberei verwendet man als Gerbmaterial Alaun und Kochsalz, in der Glacé- und Kidgerberei außer diesen beiden Mehl und Eidotter.

In der Chromgerberei werden Kaliumbichromat und Natriumthiosulfat oder Chromalaun nach Überführung in ein basisches Salz oder andere basische Chromoxydsalze benutzt. Neben den genannten Stoffen werden in der Gerberei als Gerbmaterialien noch verschiedene andere Stoffe herangezogen, die jedoch von geringerer Bedeutung sind, wie z. B. Talg (für Fettgarleder), Pferdefett (für Crownleder), Glyzerin (für Transparentleder), Rindsgehirn usw.

II. Ausführung der Gerberei.

a) Vorbereitung der Häute.

1. *Wässern (Weichen).* Mit Ausnahme der für Pelzwerk bestimmten Felle werden die Häute nicht mit den Haaren gegerbt, sondern es ist notwendig, diese sowie die Oberhaut und die Unterhaut zu entfernen. Die Häute werden, wenn sie im grünen, gesalzenen oder getrockneten Zustand vorliegen, erst durch Einlegen in Wasser von Blut und sonstigen Unreinigkeiten, ferner von dem zur Konservierung verwendeten Salz befreit und vollständig erweicht (Wässern, Weichen), was bei stark aufgetrockneten Häuten durch mechanische Bearbeitung (Walken) befördert werden muß.

2. *Enthaaren.* Nachdem dies genügend erreicht ist, unterwirft man die Häute denjenigen Behandlungen, durch die der Zusammenhang zwischen Oberhaut und Lederhaut gelockert wird, so daß alsdann die Haare mit der Oberhaut auf mechanische Weise entfernt werden können. Diese Lockerung kann auf sehr verschiedene Weise

erreicht werden, und zwar durch einen mit großer Vorsicht eingeleiteten Fäulnisprozeß, den man als Schwitzen bezeichnet, oder durch Einwirkung von Kalkmilch oder Kalkbrei oder von Lösungen von Alkalien (schwache Kali- oder Natronlauge), von Schwefelnatrium oder von Calciumsulfhydrat. Der Kalk hat nicht nur die erwähnte Wirkung, sondern lockert außerdem das Fasergewebe, besonders bei längerer Einwirkung. Es darf daher Kalk nicht da angewandt werden, wo es sich um die Herstellung eines festen und möglichst dichten Leders, wie z. B. des Sohlleders, handelt. In diesem Falle benutzt man die Schwitze oder Kalk bei gleichzeitiger Gegenwart von Schwefelnatrium.

Die Haarlockerung mit Kalk wird, wenn die Häute in Kalkmilch eingelegt werden, als Äschern oder Kälken, wenn dagegen der Kalk in Breiform auf die Häute aufgestrichen wird, als Anschwöden bezeichnet.

Durch Zusatz von Schwefelnatrium, Schwefelarsen u. dgl. zu dem Kalk kann die haarlockernde Wirkung wesentlich beschleunigt werden (verschärfte Äscher). Das Schwefelarsen setzt sich mit dem Kalk in der Hauptsache zu Calciumsulfhydrat und metallischem Arsen um, von denen dem ersteren die eigentliche Wirkung zukommt. Man spricht in diesem Falle auch von Arsenäscher oder Giftäscher.

3. *Reinmacharbeiten.* Nachdem die Haarlockerung erreicht ist, werden die Häute in Wasser gespült und auf dem Baum (Abb. 2)



Abb. 2
Gerberbaum.

mit Hilfe des Haareisens zunächst von Haaren und Oberhaut und dann mit dem Scheerdegen von der Unterhaut und anhängenden Fleischteilen, sowie sonstigen nicht zur Lederbildung geeigneten Teilen befreit. Hierauf werden die Häute verschiedenen Behandlungen unterworfen, durch die eine Beseitigung der feinen Grundhaare, sowie, soweit es sich um gekälkte Häute handelt, des in den Häuten befindlichen Kalkes bezweckt wird. Man bezeichnet diese Arbeiten als die Reinmacharbeiten. Zur Entfernung des Kalkes benutzt man meist saure Flüssigkeiten (saure Beizen), wie verdünnte Mineralsäuren oder organische Säuren, in Gärung übergegangene wäßrige Aufgüsse von Kleie u. dgl., oder die sogen. Kotbeizen (Aufgüsse von

vergorenem Hunde-, Hühner- oder Taubenkot). Die reingemachten Häute nennt man Blößen, die nunmehr der Gerbung zugeführt werden.

b) Das Gerben.

1. Lohgerberei.

Zerkleinern der Gerbmaterialien. Die bereits S. 112ff. aufgeführten Gerbmaterialien müssen vor ihrer Verwendung zerkleinert werden, damit der Gerbstoff leichter und vollständiger ausgelaugt werden kann. Diese Zerkleinerung erfolgt entweder auf Rindenschneidern, Steinmühlen, Glockenmühlen, Exzelsiormühlen oder Schleudermühlen. Die zerkleinerten Gerbrinden führen auch die Bezeichnung Lohen.

Wirkung der Säuren. Den in den Gerbbrühen vorhandenen, aus den Säurebildnern hervorgegangenen Säuren kommt eine wesentliche Bedeutung bei der Gerbung zu. Ein hoher Säuregehalt wirkt auf die Haut, besonders im Anfang der Gerbung, stark aufquellend („schwellend") und hat zur Folge, daß das Leder starr und fest wird; man wird deswegen dort, wo es auf Erzielung eines Erzeugnisses mit diesen Eigenschaften ankommt wie beim Sohlleder, anfangs starke saure Brühen (sogen. „Schwellbrühen" oder „Schwellfarben") anwenden. Die übrigen Lederarten sollen eine mehr oder weniger große Weichheit und Geschmeidigkeit haben; man wird deswegen bei ihrer Herstellung im Säuregehalte um so mehr heruntergehen, je weicher das Leder werden soll. Die Haut ist namentlich im Anfang der Gerbung, solange sie noch wenig Gerbstoff aufgenommen hat, am empfindlichsten gegenüber der Einwirkung von Sauren; man muß daher in diesem Teile der Gerbung den Säuregehalt am sorgfältigsten regeln, während er gegen Schluß der Gerbung von geringerem Einflusse auf die Eigenschaften des Leders ist. Der Gerber unterscheidet nach den verschiedenen Säuregehalten der Gerbbrühen saure und süße Gerbung. Unter letzterer ist jedoch nicht eine solche unter vollständigem Ausschluß von Säure, sondern eine Gerbung unter Verwendung gerbstoffreicher, schwachsaurer Brühen zu verstehen. Die neuen Schnellgerbverfahren, die die Gerbung in kürzerer Zeit mit gerbstoffreichen, aber an Säurebildnern armen Gerbmaterialien durchführen, gehören zur süßen Gerbung, da bei ihnen die Brühen verhältnismäßig wenig Säure enthalten.

Grubengerbung und Brühengerbung. Bei der Lohgerberei kann man zwei Hauptverfahren unterscheiden, und zwar das Versetzen in Lohgruben (Grubengerbung) und das Einhängen oder Bewegen in Gerbbrühen, die durch Auslaugen von Gerbmaterialien erhalten werden (Brühengerbung, Schnellgerbung oder Extraktgerbung).

1. Grubengerbung. Bei dieser, die das ursprüngliche Verfahren ist, werden die Blößen, nachdem sie zuvor in Schwellbrühen genügend geschwellt oder in dünnen Gerbbrühen schwach angegerbt sind, mit dem zerkleinerten Gerbmaterial abwechselnd in die Gruben eingeschichtet, mit Wasser oder Sauerbrühe übergossen und in diesem Zustand mehrere Monate stehen gelassen (1. Satz). Hierauf werden sie herausgenommen und wiederum mit frischem Gerbmaterial in gleicher Weise wie zuvor „versetzt" (2. Satz); man wiederholt dies so oft, bis die Leder durchgegerbt — gar — sind (3. Satz usw.); meist genügen hierzu drei Sätze. Vollständige Durchgerbung wird auf diese Weise bei starken Häuten meist erst nach 1½-2 Jahren erreicht.

2. Schnellgerbung. Bei der Schnellgerberei kürzt man diese lange Gerbdauer ab, indem man die Blößen in Gerbebrühen einhängt oder in diesen bewegt und nach und nach in immer stärkere Brühen bringt, bis sie vollständig gar sind, was hierbei in wenigen Monaten oder sogar Wochen oder bei gleichzeitiger Anwendung mechanischer Mittel (Walken der Häute mit der Gerbebrühe in Gerbfässern: Faßgerbung) sogar in wenigen Tagen erreicht werden kann.

Zur Erzielung eines guten Leders, sowie zur wesentlichen Abkürzung der Gerbdauer wird die Grubengerbung mit der Brühengerbung meist derart vereinigt, daß man die Häute erst in gerbstoffreicheren Brühen gut angerbt und dann in den Gruben zu Ende gerbt (kombinierte Gerbung).

Hauptsorten lohgaren Leders. Als Hauptsorten von lohgarem Leder hat man folgende zu unterscheiden: Sohlleder (geschwitzt), Halbsohlleder (Vacheleder, Brandsohlleder), Maschinenriemenleder, Geschirrleder, Zeugleder, Blankleder, Wagenverdeckleder, Oberleder (Fahlleder, schwarzes Rindleder, Kalbleder, Roßleder), Lackleder, Saffian-, Korduan- und Maroccoleder und Lederspezialitäten, wie Juchtenleder.

Zurichten des Leders. Diese Ledersorten unterscheiden sich hinsichtlich des Hauptmaterials, der Leitung der Gerbung und vor allen Dingen hinsichtlich der Zurichtung. Unter Zurichtung faßt man diejenigen Arbeiten zusammen, durch die das Leder nach der Gerbung in eine seiner Verwendung entsprechende Form gebracht wird. Sohlleder wird nach der Gerbung gewöhnlich nur getrocknet, mitunter alsdann auch noch gewalzt oder gehämmert, Halbsohlleder wird vor dem Trocknen gut ausgewaschen und dann durch besondere Arbeiten geglättet. Alle übrigen Leder werden, um sie geschmeidiger und wasserundurchlässiger zu machen, noch gefettet. Die hierzu verwendete „Lederschmiere" besteht in der Regel aus einer Mischung von Tran, Talg und Dégras, der ein Nebenerzeugnis der Sämischgerberei ist. Diese Fettmischung wird entweder auf die Fleischseite des feuchten Leders aufgetragen, so daß sie

beim Trocknen in das Leder einzieht, oder in Walkfässern in das Leder eingewalkt. Die verschiedenen Oberledersorten werden nach dem Fetten und Trocknen auf der Fleischseite „blanchiert", wobei dünne Lederpläne weggenommen werden; hierdurch erhält die Fleischseite ein helleres Aussehen und das Leder selbst eine gleichmäßige Stärke. Zuweilen wird das Leder durch Spaltmaschinen der Fläche nach in zwei dünnere Spalte — Narbenspalt und Fleischspalt — zerlegt. Das Schwärzen des Leders erfolgt meist durch aufeinanderfolgendes Ausreiben mit einer Blauholzabkochung („Grund") und einer Eisensalzlösung ("Schwärze"). Zum Färben dienen die verschiedensten Pflanzenfarbstoffe, jetzt jedoch meist die basischen und sauren Anilinfarbstoffe. (Vergleiche die Abschnitte in diesem Werke.) Zum Lackieren verwendet man Leinölfirnis unter Zusatz von Farbstoffen: Kienruß, Berliner Blau u. dgl. Das durch seine Weichheit und Wasserdichtigkeit bekannte russische Juchten- oder Juftenleder ist meist mit Weidenrinde gegerbt und mit Birkenteeröl eingerieben, dem es seinen eigentümlichen Geruch verdankt.

2. Mineralgerberei.

a) Weißgerberei. Sie verwendet als Gerbmaterial Kochsalz und Alaun, an dessen Stelle auch schwefelsaure Tonerde treten kann, ferner Mehl und Eidotter. Je nachdem nur einzelne dieser Stoffe oder sämtliche zum Gerben herangezogen werden, teilt man die Weißgerberei in die gewöhnliche Weißgerberei, Pelzgerberei, Glacégerberei und Kidgerberei ein.

Das Kochsalz und der Alaun bez. die schwefelsaure Tonerde wirken unmittelbar gerbend auf die tierische Haut. Das Eidotter verdankt seine Wirkung dem Fett- und Eiweißgehalte. Das Eieröl befindet sich in dem Eidotter in dem günstigen Zustand einer außerordentlich feinen Verteilung, in dem es die Eigenschaft hat, dem Leder eine große Weichheit und Milde zu erteilen; das Eiweiß des Eidotters wirkt auch gerbend, indem es mit der schwefelsauren Tonerde einen sehr feinen Niederschlag gibt, der bei der Gerbung von der Haut aufgenommen wird. Beim Mehl ist der Hauptbestandteil, das Stärkemehl, ziemlich belanglos und in der Hauptsache das Eiweiß von Bedeutung, das eine ähnliche Rolle wie das des Eidotters spielt. Der entstehende feine Niederschlag macht das Leder voll und griffig. Das weißgare Leder ist nach dem Gerben und Trocknen hornartig steif; den hohen Grad von Weichheit und Geschmeidigkeit erhält es erst bei der Zurichtung durch Recken und Stollen. Die gewöhnliche Gerberei und die Pelzgerberei benutzt gewöhnlich nur Kochsalz und Alaun, während die Glacégerberei, die vorzugsweise Lamm- und Zickelfelle zu Handschuhleder verarbeitet, und die Kidgerberei, die aus Kalb-, Schaf- und Ziegenfellen ein feines Schuhoberleder herstellt, außerdem Mehl und Eidotter hinzuziehen.

b) Chromgerberei. Bereits vor mehreren Jahrzehnten ist vorgeschlagen worden, Chromverbindungen für Gerbzwecke zu verwenden. Die nach diesen Verfahren hergestellten Leder waren jedoch derart geringwertig, daß die Chromgerberei vollständig wieder ins Vergessen geriet. Erst seit etwa 20 Jahren sind in Amerika einige neue Chromgerbeverfahren ausgearbeitet worden, die auf ganz anderen Grundlagen ruhen und mit denen marktfähige Ware hergestellt werden kann. Die nach diesen Verfahren erzeugten Chromleder werden namentlich für feinere Schuhoberleder (genarbtes Chromkalbleder: Boxkalbleder; Chromziegenleder: Chrom-Chevreaux), für Schlagriemen (für Webereien), für Maschinenriemen, für Näh- und Binderiemen und für verschiedene technische Zwecke verwendet.

Bei der Chromgerberei hat man im wesentlichen zwei Verfahren zu unterscheiden: Das Zweibadverfahren und das Einbadverfahren.

1. Zweibadverfahren. Bei dem ersteren kommen die Blößen in eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Kaliumbichromat und verbleiben in ihr solange, bis sie vollständig von der Lösung durchtränkt sind, was je nach der Stärke der Häute in etwa 4—24 Stunden erreicht ist. Hierauf kommen die Blößen in ein zweites Bad, in dem die in der Blöße befindliche Chromsäure mit Hilfe eines Reduktionsmittels in ein Chromoxydsalz übergeführt wird. Als Reduktionsmittel verwendet man in diesem 2. Bad schwefelige Säure, die durch Zusatz von Salzsäure zu einer Auflösung von Natriumthiosulfat (Antichlor) erzeugt wird. Die Reduktion vollzieht sich in ½—2 Tagen. Das durch Reduktion der Chromsäure auf den Hautfasern niedergeschlagene basische Chromoxydsalz bewirkt die Gerbung, die eine außerordentlich widerstandsfähige ist. Chromgares Leder kann in Wasser gekocht werden, ohne daß es sich verändert.

2. Einbadverfahren. Bei dem Einbadverfahren werden die Blößen in eine Lösung eines basischen Chromoxydsalzes eingehängt und unter öfterem Verstärken der Lösung solange darin liegen gelassen, bis sie vollständig durchgegerbt sind. Hierbei wird das basische Chromsalz unmittelbar von der Haut aufgenommen und deren Gerbung bewirkt. Die basischen Chromsalze können aus Chromalaun hergestellt werden oder sie kommen als technische Erzeugnisse im hochkonzentrierten Zustand für die Zwecke der Chromgerberei in den Handel. Das Chromleder, das von blaugrüner Farbe ist, wird in ähnlicher Weise wie Oberleder zugerichtet.

3. Sämischgerberei (Ölgerberei).

Bei der Sämischgerberei wird die Überführung der Blöße in Leder dadurch erreicht, daß die Blöße, bei der übrigens vor der Gerbung auch die Narbenschicht entfernt wird, wiederholt mit Tran gewalkt und dann der oxidierenden Wirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird, wobei sich eine chemische Veränderung des Tranes vollzieht. Es

bilden sich hierbei Oxyfettsäuren, die eine gerbende Wirkung ausüben. Nach beendigter Gerbung wird das im Überschuß angewandte und nunmehr oxydierte Fett durch Auspressen oder Ausringen oder auch durch Auswaschen mit Sodalösung aus den Fellen entfernt. Dieses Fett, das sich leicht und vollständig mit Wasser emulsioniert und als Lederschmiermittel sehr geschätzt wird, nennt man Moëllon oder Dégras. Die entfetteten Felle werden getrocknet und durch Stollen auf dem Stoffpfahle weich und geschmeidig gemacht. Das Sämischleder hat in diesem Zustand eine gelbe Farbe. Soll es weiß werden, so muß es entweder an der Sonne oder mit schwefeliger Säure gebleicht werden. Das Sämischleder wird namentlich für Handschuhe, Bandagen, Reithosen, Putzleder u. dgl. verwendet.

4. Gerberei verschiedener Lederarten.

Außer den unter 1—3 aufgeführten Lederarten sind noch einige, die eine größere technische Verwendung finden, von Bedeutung: *Fettgarleder*, *Crownleder* und *Transparentleder*, die meist zur Herstellung von Schlagriemen für Webereien und als Näh- und Binderiemen für Maschinenriemen benutzt werden.

Bei der *Gerbung von Fettgarleder* werden die Blößen zunächst in einer pflanzlichen Gerbbrühe schwach angegerbt, dann mit einer Alaun-Kochsalz-Lösung weißgar gemacht und schließlich durch Einwalken einer Fettmischung, die meist aus Talg und Pferdefett besteht, kräftig gefettet.

Zur Herstellung des *Crownleders* werden die Blößen mit Alaun und Kochsalz schwach weißgar gemacht und dann mit einem Gemisch von Weizenmehl, Talg und Pferdefett in einem heizbaren Walkfasse solange gewalkt, bis das Gemisch die Blößen vollständig durchdrungen hat.

Die Herstellung des *Transparentleders* erfolgt in der Weise, daß die Blößen in hölzerne Rahmen gespannt und getrocknet werden; während des Trocknens werden sie wiederholt mit Glyzerin bestrichen, dem zuweilen auch noch konservierende Stoffe, wie Salizylsäure, Borsäure u. dgl. zugesetzt werden. Das Transparentleder läßt sich durch Behandlung mit Wasser leicht auswaschen und wieder in Blöße überführen.

Literatur.

Borgman, Die Feinleder-Fabrikation (1901).

Borgman, Die Chromgerbung (1902).

Borgman-Krahner, Die Unterleder-Fabrikation (1904).

Borgman-Krahner„ Die Oberleder-Fabrikation (1900).

Jettmar, Die Chromgerbung (1900).

Jettmar, Praxis und Theorie der Ledererzeugung (1901).

Dr. Jörissen, Die deutsche Leder- und Lederwarenindustrie (1909).

Dr. Paessler, Das Leder und seine Herstellung. Selbstverlag, Freiberg (1908).

Bennet, The Manufacture of Leather (1909).

Davis, The Manufacture of Leather (1897).

Lamb, Leather Dressing (1907).

Procter, Leather Industries (1898).

Procter, The Principles of Leather Manufacture (1903).

Stevens, Leather Manufacture. Selbstverlag.

Watt, Leather Manufacture (1906).

Meunier, La Tannerie (1908).